

## Área: Tecnologia de Alimentos

# PROPRIEDADES FUNCIONAIS E TÉRMICAS DE AMIDO DE CEVADA NATIVO E ACETILADO

Shanise Lisie Mello El Halal\*, Rosana Colussi, Josiane Bartz, Bianca Ávila, Marjana Radunz,  
Alvaro Renato Guerra Dias, Elessandra da Rosa Zavareze

*Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, Departamento de Ciência e Tecnologia de  
Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, RS*

*\*E-mail: shanisemell@hotmail.com*

**RESUMO** – A cevada apresenta em sua composição uma importante fonte de amido (65 a 68%) e este tem sido bastante estudado, devido ao baixo custo, ser abundante e renovável. Nos últimos anos vem crescendo a procura por amidos com propriedades específicas, levando com isto á modificação destes polímeros para se obter propriedades funcionais ideais para aplicação nas indústrias têxtil, farmacêutica e alimentícia. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da acetilação de amido de cevada sobre o poder de inchamento, solubilidade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e térmicas. Para o amido acetilado o grau de substituição (GS) foi 0,13. No espectro por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier apareceu rum pico de absorção na região de  $1750\text{ cm}^{-1}$  no amido acetilado, que pode ser atribuído à introdução do radical acetil. O amido acetilado, quando comparado ao amido nativo, apresentou maior poder de inchamento e maior solubilidade á temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ . A acetilação causou a diminuição das temperaturas de início ( $T_0$ ), pico ( $T_p$ ) e final ( $T_c$ ) de gelatinização, assim como a diminuição do valor de entalpia de gelatinização.

**Palavras-chave:** amido, acetilação, poder de inchamento, solubilidade, DSC.

## 1 INTRODUÇÃO

A cevada (*Hordeum vulgare*) é um cereal de inverno que ocupa a quarta posição em ordem de importância econômica no mundo, logo após o trigo, o arroz e o milho (GUPTA et al., 2010). Estima-se que 65,8% da produção mundial de cevada destinam-se à alimentação animal, 18,9% ao processamento industrial, 6,9% à reserva de sementes, 4,7% à alimentação humana direta e 0,4% a outros fins (MORI e MINELLA, 2012). A cevada apresenta em sua composição uma importante fonte de amido (65 a 68%), sendo este o principal componente do grão (QUINDE, ULLRICH e BAIK, 2004), o que torna importante a necessidade de ampliação de utilização deste cereal.

O amido tem sido bastante estudado, devido a apresentar baixo custo, ser abundante e renovável. As principais fontes de amido são os cereais (40 a 90% de amido, base seca), tubérculos (65 a 85%) e os legumes (30 a 70%). Esse polissacarídeo é formado basicamente por dois polímeros de glicose: amilose e amilopectina. As proporções de amilose e amilopectina diferem entre as variedades de uma mesma espécie e, mesmo numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (ELIASSON, 2004).

O amido possui propriedades funcionais que o torna um importante ingrediente, pois promove modificações na textura e na consistência dos alimentos, no entanto, estes podem ser modificados por métodos físicos, químicos e enzimáticos, com o objetivo de adaptar as suas propriedades físico-químicas, com as condições dos processos tecnológicos em que irão ser utilizadas como aditivos a fim de assegurar propriedades de textura adequadas e estabilidade no armazenamento do produto final (MIYAZAKI et al., 2006)

A acetilação do amido é uma modificação química que parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose é convertida em grupos acetil ( $\text{CH}_3\text{COO}-$ ), alterando a estrutura molecular do amido (MARK e MEHLTRETTER, 1972). A substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetila promove a redução nas interações entre as cadeias exteriores da amilopectina e entre as cadeias de amilose, conferindo novas características ao polímero (BELLO-PÉREZ et al., 2010). O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da acetilação de amido de cevada sobre o poder de inchamento, solubilidade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e térmicas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de grãos de cevada, cedidas pela Universidade Federal de Passo Fundo.

A extração do amido de cevada foi baseada no método de Adkins e Greenwood (1966) com algumas modificações. Os grãos de cevada, após a lavagem, foram adicionados de água destilada na proporção 1:2, deixando em repouso durante 24 h. Após, essa dispersão foi drenada e a parte sólida foi submetida à agitação vigorosa em liquidificador durante 5 min. O material resultante foi passado por peneiras de 65 e 270  $\mu\text{m}$  e centrifugado a 9000 g durante 15 min à temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspenso em solução aquosa 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl em tolueno numa proporção de 7:1, respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação de 50 rpm por 15 h a temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ) e centrifugado novamente, sendo esta operação realizada duas vezes. O sobrenadante foi descartado e o sedimento (amido) foi seco em estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 h.

A acetilação do amido nativo de cevada foi baseada no método utilizado Mark e Mehlretter (1972). O amido (100 g) juntamente com 200 mL de anidrido acético foi agitado por 5 min. e logo se adicionou 11 g de catalisador NaOH 50%. A reação foi conduzida a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h, sob agitação de 500 rpm. Após o tempo de reação, o amido foi filtrado em funil de Büchner e lavado com água destilada e álcool etílico absoluto. O amido acetilado foi seco a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 h em estufa com circulação de ar.

O percentual de grupos acetila (% Ac) e o grau de substituição (GS) foram determinados por titulometria, conforme proposto por Würzburg (1986).

Os espectros de infravermelho das amostras de amidos de cevada nativo e acetilado foram obtidos em espectroscópio com transformada de Fourier (IR Prestige-21; Shimadzu) na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Foram

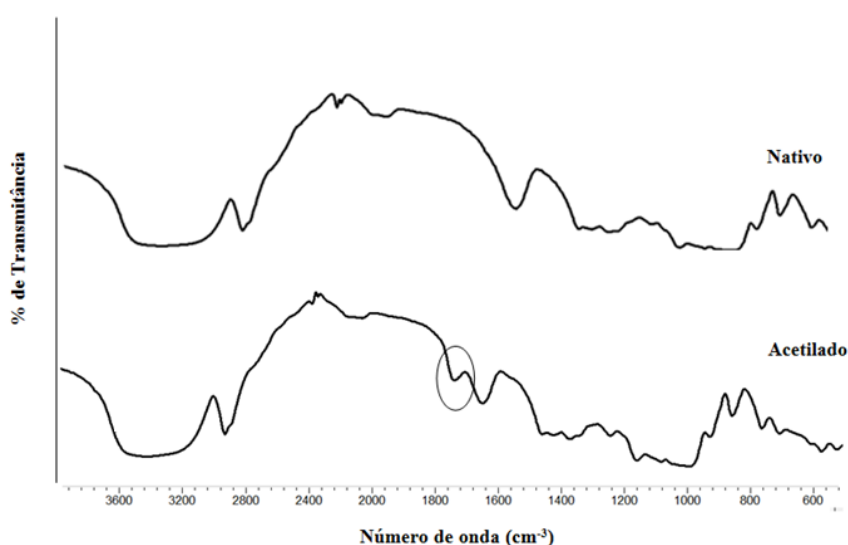
preparadas pastilhas a partir da mistura das amostras com KBr em uma proporção de 1:100 (amostra:KBr). Foram recolhidas dez leituras a uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados na temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conforme método descrito por Leach et al. (1959).

A determinação da temperatura e entalpia de gelatinização do amido foram determinadas em calorímetro diferencial de varredura (DSC) (Shimadzu, modelo DSC 60, Osaka, Japão). A amostra ( $\pm 2,5\text{ mg}$ ) foi hermeticamente selada em cápsula de alumínio e adicionado água destilada (1:3 p/p). As amostras foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio de  $20$  a  $100^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Como referência foi utilizada uma cápsula de alumínio selada vazia.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O amido acetilado de cevada apresentou baixo grau de substituição ( $0,13 \pm 0,00$ ) (Tabela 1). Amidos com baixo grau de substituição têm sido amplamente utilizados em indústrias de alimentos, pois apresentam características únicas, tais como baixa temperatura de gelatinização; alto poder de inchamento e solubilidade; estabilidade no armazenamento (LIU e CORKE, 1999; WANG e WANG, 2001). A espectroscopia de infravermelho é usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra através da região do infravermelho do espectro eletromagnético. A Figura 1 apresenta os espectros FTIR obtidos na região de infravermelho dos amidos de cevada nativo e acetilado. Uma comparação do espectro de amidos nativo com o acetilado mostra a introdução do grupo da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos grupos acetila esterificados, através de uma banda em torno de  $1.750\text{ cm}^{-1}$  (SINGH, CHAWLA e SINGH, 2004), assim como a diminuição da banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à grupos hidrofílicos (OH).



**Figura 1.** Espectro de FT-IV dos amidos de cevada nativo e acetilado

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de poder de inchamento e solubilidade dos amidos de cevada nativo e acetilado. A determinação do poder de inchamento e solubilidade é realizada em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de pontes de hidrogênio. As moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando um aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (LIMBERGER et al., 2008; HOOVER, 2001).

O amido acetilado apresentou maior poder de inchamento e maior solubilidade quando comparado ao amido nativo (Tabela 1). Segundo Raina et al. (2007), a introdução dos grupos acetil nas cadeias do polímero promove uma redução na interação entre as moléculas de amido e, conseqüentemente favorece um aumento no poder de inchamento e solubilidade do amido.

**Tabela 1.** Grupos acetil, grau de substituição, poder de inchamento e solubilidade em água a 90°C dos amidos de cevada nativo e acetilado.

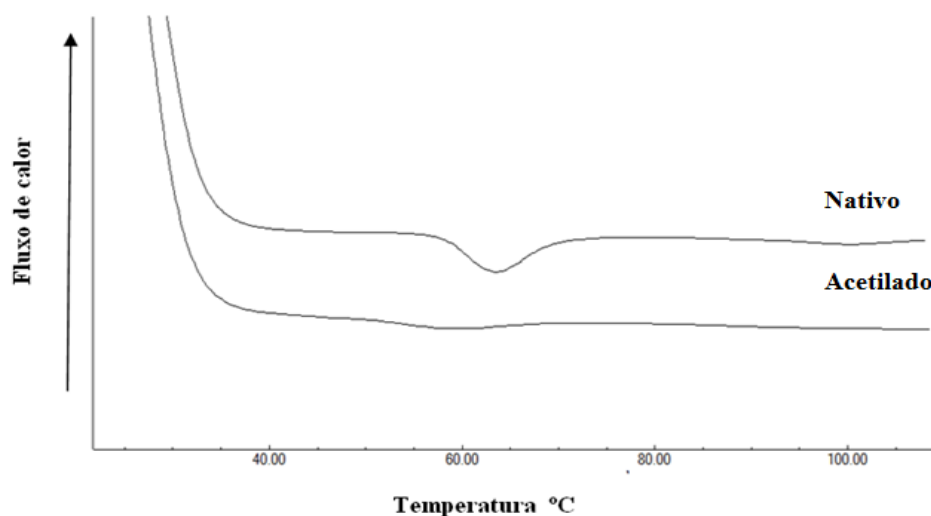
Amido	Ac (%)	GS	Poder de inchamento (g/g)	Solubilidade (%)
Nativo	-	-	10,99 ± 0,24*	0,08 ± 0,00*
Acetilado	3,41±0,00	0,13 ± 0,00	13,22 ± 0,21	0,45±0,10

\* significativo na mesma coluna pelo teste t (p≤0,05). Ac = Percentual de grupos acetil; GS = grau de substituição

As propriedades térmicas dos amidos de cevada nativo e acetilado são mostradas na Tabela 2 e na Figura 2. A acetilação causou a diminuição das temperaturas inicial (To), pico (Tp) e final (Tc) de gelatinização, assim como a diminuição do valor de entalpia (Tabela 2). Segundo Bello-Pérez et al. (2010), a introdução de grupos acetil nas cadeias do polímero resulta na desestabilização da estrutura granular, o que confere a diminuição da temperatura de gelatinização e da entalpia de gelatinização do amido. Estas características são importantes, uma vez que o amido acetilado pode ser aplicado em processos industriais em que se necessita de um agente espessante formador de gel à baixa temperatura, ou simplesmente para reduzir os custos de energia durante a fabricação de produtos.

**Tabela 2.** Propriedades térmicas associadas com a gelatinização dos amidos de cevada nativo e acetilado.

Amido de cevada	Temperatura inicial (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura final (°C)	Entalpia (J/g)
Nativo	59,52	63,28	68,16	10,16
Acetilado	53,59	60,24	64,21	1,71



**Figura 2.** Termograma de DSC dos amidos de cevada nativo e acetilado

#### 4 CONCLUSÃO

O amido de cevada acetilado apresentou maior poder de inchamento e maior solubilidade do que o nativo. A acetilação do amido de cevada favoreceu a diminuição das temperaturas de gelatinização e do valor de entalpia.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Capes, Cnpq e Fapergs

#### 6 REFERÊNCIAS

- ADKINS, G. K., & GREENWOOD, C. T. The isolation of cereal starches in the laboratory. *Starch/Stärke*, v. 7, p. 213-218, 1996.
- ELIASSON, A. C. Starch in food; Structure, function and applications. New York: Boca Raton, CRC Press; 2004.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT – Food Science and Technology*, London, v. 43, n. 9, p. 1434-1440, 2010.
- GUPTA, M., ABU-GHANNAM, N., GALLAGHAR, E. Barley for Brewing: Characteristic Changes during Malting, Brewing and Applications of its By- Products. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 9, p. 318-328, 2010.

- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington Oxford, v. 45, n.3, p. 253-267, 2001.
- LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.
- LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.
- LIU, H; CORKE, H., "Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch", **Stärke**, vol. 51, p.249-252,1999.
- MARK, A. M.; MEHLTRETTER, C. L. Facile preparation of starch triacetates. **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 24, n. 3, p. 73-76, 1972.
- MIYAZAKI, M. R., HUNG, P. V., MAEDA,T.; MORITA, N. Recent advances in application of modified starches for breadmaking. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, p.591-599, 2006.
- MORI, C; MINELLA, E. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da cevada, Passo-fundo, 2012. Disponível em: [http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do139.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do139.pdf). Acesso em 28 de Julho de 2013.
- QUINDE, Z., ULLRICH, S.E., BAIK, B.-K. Genotypic variation in colour and discolouration potential of barley-based food products. **Cereal Chemistry**, v . 81, p. 752758, 2004.
- RAINA, C. S.; SINGH, S.; BAWA, A. S.; SAXENA, D. C. A comparative study of Indian rice starches using different modification model solutions. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, p. 885-892, 2007.
- SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch, **Food Chemistry**, vol. 86, p.601-608, 2004.
- WANG, L.; WANG, Y., "Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches", **Starch/Stärke**, vol. 53, 2001.
- WÜRZBURG, O. B. Modified Starches: Properties and Uses. Boca Ratón: CRC Press, 1986. 277 p.