

Amido de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) esterificado com ácido esteárico

¹, * Francieli Cassia Gomes Barroso Simão Alves, Franciele Leila Giopato Viell, Manuel Salvador vicente Plata-Oviedo

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, P.O. Box. 271, 87301-899, Campo Mourão-PR, Brazi

* francieli_ka@hotmail.com

Resumo: O objetivo deste estudo foi à esterificação do amido de mandioca com ácido esteárico, para a obtenção de amidos com propriedades emulsificantes, estabilizantes e encapsulantes de ácido oleico. O amido de mandioca foi tratado com ácido esteárico, em meio alcalino (pH 8,0; 9,0, 11,0 e 13,0) e catalisado por radiação micro-ondas, para a obtenção de éster de amido saturado. Foi determinado o percentual de esterificação e grau de substituição (GS), o poder de inchamento e solubilidade, a viscosidade aparente dos géis, a estabilidade e atividade emulsificante das emulsões elaboradas com os amidos modificados. A aplicação dos amidos modificados na encapsulação de ácido oleico e em molho para saladas foi avaliada. O pH da reação influencia no teor de esterificação e no GS, somente a amostra avaliada em pH 13,0 não apresentou percentuais de esterificação. A modificação reduziu a viscosidade aparente o poder de inchamento e a solubilidade dos grânulos. A esterificação em pH 8,0, 9,0 e 11,0 aumentou a estabilidade emulsificante e a eficiência da encapsulação dos amidos. Não foi possível encontrar correlação entre a eficiência da encapsulação e a hidrofobicidade dos amidos. A aplicação dos amidos modificados em molhos tipo maionese para saladas não apresentou resultados favoráveis visto que a emulsão formada não foi estabilizada. A estabilidade da emulsão foi comprometida devido à baixa viscosidade apresentada pelos amidos depois da modificação.

Palavras-chaves: Esterificação; mandioca; ácido esteárico.

Cassava starch (*Manihot esculenta Crantz*) esterified with stearic acid: The objective of this study was to esterification cassava starch with stearic acid, to obtain starches with emulsifying properties, stabilizing and encapsulant of oleic acid. The cassava starch was treated with stearic acid in an alkaline medium (pH 8.0, 9.0, 11.0 and 13.0) and catalyzed by microwave radiation, to obtain the saturated ester starch. The percentage of esterification and degree of substitution (DS), the swelling power and solubility, the apparent viscosity of gels, emulsifying activity and the stability of the emulsions prepared with the modified starches were determined. The use of modified starch in the encapsulation of oleic acid and salad dressings was assessed. The pH of the reaction influences the content and esterification in the GS, only sample evaluated at pH 13.0 showed no percentage esterification. The modification reduced apparent viscosity, the swelling power and the solubility of the granules. Esterification at pH 8.0, 9.0 and 11.0 increased the emulsifying stability and encapsulation efficiency of the starches. Could not find correlation between encapsulation efficiency and the hydrophobicity of the starches. The application of modified starch in sauces like mayonnaise for salads did not show favorable results since the emulsion formed was not stabilized. The emulsion stability was compromised due to low viscosity of the starches after modification.

Keywords: Esterification; Cassava; Stearic acid.

Recebido: 22 de Novembro de 2014; aceito: 19 de Maio de 2015, publicado: XX de XXX de 2015.

DOI: 10.14685/rebrapa.v6i2.175

INTRODUÇÃO

A esterificação é um método químico eficaz e muito utilizado para introduzir diferentes grupos laterais na molécula de amido (GENG *et al.* 2010). A reação ocorre a partir da disponibilidade de um grande número de grupos hidroxílicos presentes nas moléculas, que podem reagir com diversos reagentes. Os grupos hidroxilas ficam ativados em pH alcalino, propiciando a reação com o regente esterificante (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Estudos recentes têm investigado a aplicação de ácidos graxos para promover a esterificação do amido (FEIRA, 2010; NAMAZI; FATHI; DADKHAH, 2011; RAJAN; SUDHA; ABRAHAM, 2008). A esterificação de amidos com cadeias hidrofóbicas, como os ácidos graxos, confere ao amido comportamento hidrofóbico. Os amidos hidrofóbicos podem ser utilizados como estabilizadores de emulsões, devido à sua capacidade de se ligar com a água e o óleo (THOMAS; ATWELL, 1997).

Como citado anteriormente, o pH alcalino facilita a reação de esterificação e outro fator importante para o processo é o uso do aquecimento por radiação micro-ondas. Rajan, Sudha e Abraham, (2008), obtiveram amido de mandioca esterificado com óleo de coco recuperado (ácido láurico), utilizando lipase AYS (*Candida rugosa*) como catalisador e aquecimento por micro-ondas. Segundo Feira (2010), as radiações de micro-ondas em conjunto com catálise alcalina aumentam a reatividade da reação de esterificação do amido com o ácido graxo.

O ácido esteárico é um ácido graxo saturado de alto peso molecular. E embora esteja presente em poucas espécies de plantas e animais e em pequenas quantidades em relação ao ácido palmítico, apresenta considerável importância comercial (SCROCCARO, 2009). Neste contexto, o objetivo do trabalho foi promover esterificação do amido de mandioca com o ácido esteárico em diferentes pH utilizando radiações de micro-ondas, com o intuito de obter amido com propriedades emulsificantes, estabilizantes e microencapsulantes de ácido oleico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O amido de mandioca nativo foi gentilmente doado pela Pinduca Alimentos e o ácido esteárico (95% de pureza e ponto de fusão máximo 60 °C, Dinâmica) foi adquirido no comércio de Campo Mourão.

Modificação do amido de mandioca

Na reação de modificação, o amido de mandioca foi tratado com ácido esteárico, em meio alcalino e catalisado por radiação micro-ondas.

Gelatinização do amido com hidróxido de sódio (NaOH)

Para a gelatinização, dispersou-se 150 g de amido (b.s.) em 200 mL de água destilada e com auxílio de agitador mecânico a dispersão foi homogeneizada. Após a homogeneização, foram adicionados 300 mL de hidróxido de sódio 0,5 mol. L⁻¹ sobre constante agitação. A agitação foi mantida até que toda amostra estivesse completamente homogênea e gelatinizada.

Modificação com ácido graxo esteárico

Amostras de 10g do ácido esteárico foram dissolvidas em 200 mL de hidróxido de sódio 0,3 mol.L⁻¹ e 50 mL de etanol. A dispersão foi adicionada ao amido previamente gelatinizado sobre constante agitação e pH foi corrigido para 8,0, 9,0, 11,0 e 13,00 com HCl 3% (m/v), obtendo-se 4 amostras de amido esterificado em diferentes pH.

Após a correção do pH, cada amostra foi submetida a 10 ciclos de aquecimentos em micro-ondas doméstico (Panasonic Family, frequência 2.450 Mhz, potência 900W e poder de consumo 1,45 kWh) para esterificar o amido. Cada ciclo corresponde a 30 segundos de aquecimento e 1 minuto de descanso para evitar o superaquecimento. Ao final dos ciclos, o pH dos amidos foi ajustado para 6,0 com HCl 3% (m/v). A precipitação do amido foi realizada com adição de etanol 96% (v/v) aquecido (60 °C) na proporção de 1:1 (v/v) em relação ao volume da dispersão de amido.

As amostras foram recuperadas por filtração a vácuo e lavadas com 900 mL de etanol 96% (v/v) aquecido (60 °C) para eliminar o excesso

de ácido esteárico não reagido. Os amidos recuperados foram secos em estufa a 45 °C, moídos e armazenados em recipientes plásticos. Uma amostra de amido gelatinizado com NaOH 0,5 mol. L⁻¹, sem adição de ácido esteárico, foi submetida aos ciclos de aquecimento por micro-ondas e às etapas subsequentes para ser utilizada como controle.

Caracterização do amido

Percentual de esterificação e grau de substituição (GS)

O método utilizado foi proposto por Smith (1967), com modificações. As amostras foram submetidas à extração por Extrator Soxhlet, para eliminar o ácido graxo em excesso não reagido. Exatamente 1,0 g (b.s.) de amido foi dissolvido em 20 mL de água destilada e titulado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até pH 8,3. Em seguida, 10 mL de solução de NaOH 0,5 mol/L (padronizado) foi adicionado e a amostra permaneceu 120 minutos em banho térmico a 70 °C. Depois de 24 horas em repouso a temperatura ambiente a amostra foi titulada com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,3 mol L⁻¹ (padronizado) até pH 8,3. O método foi aplicado nas amostras de amido esterificados com ácido esteárico e com o branco (amido gelatinizado, sem adição de ácido esteárico). A quantificação da porcentagem de esterificação bruta (EB) e o percentual real de esterificação (ER) foram obtidos utilizando a Equação 1 e 2 respectivamente. Onde V1 é o volume de NaOH utilizado na titulação, M1 é a molaridade do NaOH, V2 é o volume de HCl utilizado na titulação e M2 é a molaridade do HCl.

$$\% EB = \frac{[(V1 \times M1) - (V2 \times M2)] \times 0,073 \times 100}{\text{Massa da amostra (b. s.)}} \quad (1)$$

$$\% ER = (\% EB \text{ da amostra} - \% EB \text{ do branco}) \quad (2)$$

O grau de substituição (GS) foi calculado a partir da Equação 3, onde % ER é o percentual real de esterificação e M é a massa molar do grupo acil (267,47).

$$GS = \frac{162 \times \% ER}{100 \times M - [(M - 1) \times \% de ER]} \quad (3)$$

Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados como descrito por Leach, Lccowen e Schoch, (1959). Uma dispersão de amido foi preparada misturando 2,5 g de amido (b.s.) em 20 mL de água destilada em tubos de centrífuga, previamente tarados. A dispersão foi agitada por 1 minuto em agitador de tubos tipo vortex (modelo Q1-901 – biomixer) e levada em banho térmico com agitação por 30 minutos a temperaturas de 50, 60, 70, 80e 90 °C. Os tubos foram retirados do banho, resfriados a temperatura ambiente e centrifugados por 10 minutos a 4677g. O sobrenadante foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, para determinação da massa de amido solúvel (M₁) e os tubos, contendo os grânulos de amido intumescidos foram pesados para determinar a massa final intumescida (M₂) e calcular o poder de inchamento dos grânulos de amido. A solubilidade foi calculada pela relação da massa de amido solúvel e a massa inicial de amido (M_i), em base seca, expressa em g.100g⁻¹ (Equação 4). O percentual de poder de inchamento foi obtido pela Equação 5.

$$\text{Solubilidade (g.100g}^{-1}\text{)} = \frac{M_1}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ Poder de inchamento} = \frac{M_2}{M_i - M_1} \quad (5)$$

Viscosidade aparente dos géis

Para determinação da viscosidade aparente, 3,6 g de amido (b.s.) foram dispersos em 120 mL de água, e a dispersão foi levada em banho térmico (93 °C/15 min.) para gelatinização do amido. Ao final do aquecimento a água evaporada foi repostada. Os géis foram resfriados em banho de água até 25 °C. A determinação da viscosidade foi realizada em viscosímetro Brookfield, modelo RVT, 20 rpm e utilizando agulha n° 2.

Aplicações

Encapsulação de ácido oleico

Para avaliar o uso dos amidos pesquisados como encapsulantes de ácido oleico, 20 g do amido foram dispersos em 400 mL de água destilada e aquecidos a 70°C por 5 minutos. Em seguida, 10 g do ácido oleico foram adicionadas e a amostra foi homogeneizada com auxílio de agitador mecânico (938 g) por 5 minutos. Após a homogeneização a emulsão foi seca por sistema de aspersão em Spray Drier a 180 °C, vazão 0,5 L/h e vazão do ar de pulverização de 45 L/min.

Teor de óleo total

Foi realizado segundo o método proposto por Pauletti e Amestoy (1999). Para a determinação do teor de óleo total contido nas amostras encapsuladas, exatamente 1,0 g de amostra foi submetido à extração com n-hexano por sistema de extração de Soxhlet por 4 horas. O peso de óleo recolhido após extração foi tomado como o teor de óleo total das microcápsulas.

Teor de óleo superficial

Para a quantificação do ácido graxo (oleico) não encapsulado, foi utilizado o método de Sankarikutty *et al.* (1988). Exatamente 2,0 g do material encapsulado foi adicionado a 100 mL de n-hexano em erlenmeyer de 250 mL a mistura foi agitada por 10 minutos. Em seguida, a amostra foi filtrada por gravimetria em papel filtro qualitativo e o filtrado foi recolhido. O solvente foi evaporado por sistema de extração de Soxhlet e o óleo recuperado corresponde ao óleo superficial presente na amostra (ácido oleico não encapsulado).

Eficiência da encapsulação

A eficiência da encapsulação foi determinada com base nos resultados obtidos para teor de óleo total (O_T) (item 2.3.1.1) e teor de óleo superficial (O_S) (item 2.3.1.2) utilizando a Equação 6.

$$\text{Eficiência da encapsulação} = \frac{(O_T - O_S)}{O_T} \times 100 \quad (6)$$

Molho para saladas

Para o preparo dos molhos tipo maionese, foram utilizados os ingredientes descritos na Tabela 1.

Foram preparadas formulações com 3,9 e 4,2% de amido. Inicialmente, os amidos foram dispersos em água e submetidas a aquecimento 95 °C por 5 minutos e resfriados a temperatura ambiente. Em outro recipiente os ingredientes restantes foram misturados (sal, açúcar, gema, clara de ovo, tempero, vinagre, sorbato e emulsificante) e homogeneizados.

Após a mistura dos ingredientes, o gel de amido resfriado foi adicionado. Em seguida, com agitação constante o óleo foi adicionado lentamente, formando uma emulsão. Os molhos foram transferidos para recipientes de vidro hermeticamente fechados e avaliados até a sua separação de fase.

Tabela 1 – Formulação utilizada para elaboração de molho para saladas.

Ingredientes	(%)
Amido	3,90 e 4,20
Óleo	34,82
Açúcar e sal	1,50
Vinagre	4,00
Gema e clara de ovo	3,50
Sorbato de potássio	0,20
Emulsificante (mistura de monoglicerídeos de ácidos graxos)	0,50
Água	41,60
Tempero (cebola, alho, cebolinha verde)	10,00

Análise estatística

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Percentual de esterificação real e grau de substituição (GS)

Na Tabela 2, são apresentados os resultados médios obtidos para o percentual de esterificação real e o grau de substituição.

Tabela 2 – Impressão global média e desvio-padrão das gelatinas nos 3 testes realizados: cego, da embalagem e com informação.

Amostra	pH da reação	Esterificação real (%)	Grau de substituição
A	8,0	1,11 ^a	0,0071 ^a
B	9,0	1,00 ^a	0,0062 ^a
C	11,0	1,08 ^a	0,0075 ^a
D	13,0	0,00 ^b	0,0000 ^b

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Na reação de esterificação, os grupos hidroxilas ligados aos carbonos C2, C3 e C6 podem reagir com a carboxila do ácido esteárico, originando um éster de amido (Figura 1).

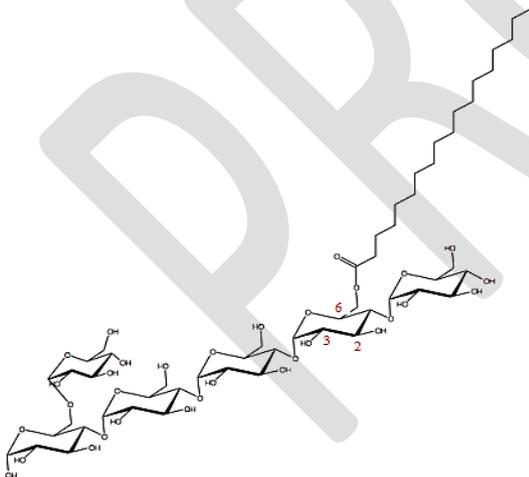


Figura 1 – Espectro de infravermelho da LFOR e da LFRT Éster de amido. Estrutura de polímero de amilopectina esterificada com ácido esteárico, em destaque os carbonos C2, C3 e C6. **Fonte:** Albanus (2011), modificada.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 2, a amostra D que foi submetida à esterificação em pH 13,0 não apresentou níveis de

esterificação, ao contrário das amostras A, B e C, que foram esterificadas em pH 8,0, 9,0 e 11,0, não apresentando diferença significativa entre si ($p < 0,05$) em percentuais de esterificação. Dessa forma constata-se que o pH influencia diretamente na reação de esterificação. Possivelmente em pH 13,0 ocorre simultaneamente a esterificação do amido e a hidrólise da molécula ocasionada pela combinação de meio altamente alcalino e aquecimento, resultando na desesterificação total. Em pH mais ameno (8,0 – 11,0) a ligação éster formada resistiu as condições do meio.

Na literatura, encontram-se relatos da esterificação do amido de mandioca (0,1 g) dissolvido em dimetilformamida (10 mL) com ácido palmítico (0,1 g), catalisado com 2,0 g da lipase obtida da *Candida rugosa* resultou em 27,4% de esterificação (RAJAN; SUDHA; ABRAHAM, 2008). Em pesquisas similares de esterificação de amido de milho com ácido oleico, catalisada por lipases alcalinas, assistida por aquecimento a micro-ondas, usando elevadas proporções molares (0,1 – 0,3) do ácido graxo, resultando em elevados percentuais de esterificação (45,5 – 79,95) (HORCHANI; GARGOURI; SAYARI, 2010).

O maior GS obtido nos amidos modificados foi de 0,0075 (amostra C). Resultados semelhantes foram encontrados nas amostras A e B (0,0071 e 0,0062, respectivamente). Como esperado, na amostra D, onde o pH da reação foi o mais alcalino (13,0) o GS foi de 0. O GS é definido como o número de grupos hidroxila substituído por unidade de D-glucopiranosil do polímero de amido. Uma vez que cada unidade possui três grupos hidroxila reativa, o valor máximo possível do GS é três. Amidos com baixo GS ($< 0,1$) é comumente utilizado na indústria de alimentos (PÉREZ *et al.*, 2010).

No trabalho realizado por Lukasiewicz e Kowalski (2012) o amido de milho regular (4,25 g) foi dissolvido em DMS ou DSO (80 mL), adicionados de 7,0 g de ácido esteárico e 2,0 g de lipase pancreática suína e após aquecimento em forno a micro-ondas em diferentes níveis de potência (80 – 60 mW/g) e tempos de reação de 60 e 120 minutos, os autores obtiveram amidos com GS de 0,027 à 2,289. Nota-se que os autores utilizaram 1,64 g de ácido esteárico para

cada grama de amido para obter em um dos experimentos GS 0,027, enquanto que no presente trabalho foram usados 0,066 g de ácido esteárico para cada grama de amido (24,8 vezes menor) e se obteve 0,0075 de GS, resultado este apenas 3,6 vezes menor em relação ao GS encontrados pelos autores. Estas observações apontam que a esterificação conduzida no presente trabalho apresentou boa eficiência.

Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade são ocasionados pela quebra das ligações de hidrogênio que quando submetidos a temperaturas elevadas, proporcionam o intumescimento dos grânulos e consequentemente o aumento da solubilidade do amido (SPIER, 2010). Na Figura 2, observou-se que amostra controle obteve maior inchamento quando atingindo a temperatura de 70 °C, cujo resultado foi 79,09 g.g⁻¹, comportamento diferente das demais amostras A, B, C, e D esterificadas em valores de pH 8,0, 9,0, 11,0 e 13,0, respectivamente ao qual apresentaram maior inchamento quando atingindo a temperatura de 60 °C, com os resultados de 49,46, 55,59, 45,47 e 52,4 (g.g⁻¹) respectivamente. Nas temperaturas posteriores a 60 °C, as amostras esterificadas apresentaram decréscimo constante em seu inchamento, evidenciando que os amidos esterificados com ácido graxo, possuem maior dificuldade de inchamento mesmo quando submetidos a aquecimento.

Os autores Simi e Abraham (2007), ao estudarem o poder de inchamento de amido de mandioca enxertado com ácido oleico e esteárico em comparação com o amido nativo, observaram que os amidos enxertados apresentaram percentuais de inchamento a 85 °C menores que o nativo, sendo 2,03, 2,09 e 4,11% respectivamente. Contudo, os autores atribuíram este fato a característica hidrofóbica dos amidos, que conferem dificuldade de inchamento em meio aquoso, ocasionadas pela enxertia com a longa cadeia hidrofóbica dos ácidos graxos.

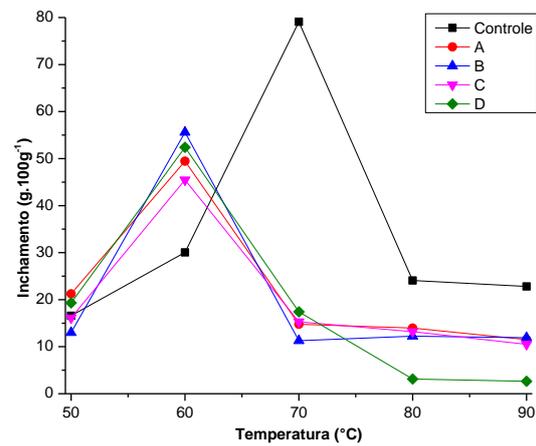


Figura 2 – Poder de inchamento (g.g⁻¹) dos amidos modificados e do controle. (A: amido esterificado com ácido esteárico em pH 8,0; B: amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0; C: amido esterificado com ácido esteárico em pH 11,0; D: amido esterificado com ácido esteárico em pH 13,0; Controle: Amido gelatinizado com NaOH 0,5 mol L⁻¹ não esterificado com ácido esteárico.)

Outra possibilidade é a dos amidos esterificados com os ácidos graxos apresentarem grânulos fragilizados e na presença da energia térmica se fragmentar, diminuindo o inchamento.

Na Figura 3, são apresentados os percentuais de solubilidades dos amidos quando aquecidos, o que se observou correlação com o intumescimento. Assim como no poder de inchamento, os amidos esterificados (A, B, C, e D), obtiveram os maiores resultados quando submetidos à temperatura de 60 °C com 85,48, 76,18, 88,16 e 88,78% respectivamente; acima dessa temperatura os amidos apresentaram declínio nos valores de solubilidade. No caso do amido não-esterificado a temperatura de melhor desempenho para a solubilidade foi em 70 °C com 86,64% e apresentando declínio após esta temperatura.

Em amidos, a solubilidade incrementa com o aumento da temperatura (SILVA; SILVA, 2005), a diminuição desse parâmetro com o aumento da temperatura não encontra relatos na literatura e foge da autora fornecer uma explicação plausível para o fenômeno.

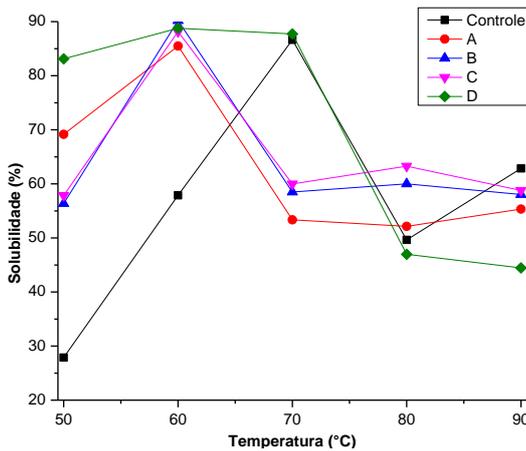


Figura 3 – Percentual de solubilidade dos amidos modificados e do controle. (A: amido esterificado com ácido esteárico em pH 8,0; B: amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0; C: amido esterificado com ácido esteárico em pH 11,0; D: amido esterificado com ácido esteárico em pH 13,0; Controle: Amido gelatinizado com NaOH 0,5 mol L⁻¹ não esterificado com ácido esteárico.)

O processo de esterificação com cadeias hidrofóbicas dificulta a interação com os grupos hidrofílicos da água, tal comportamento confere ao amido propriedades estabilizantes, devido a sua dificuldade de inchamento (RAJAN; SUDHA; ABRAHAM, 2008).

Viscosidade aparente dos géis

Na Tabela 3, são apresentados os resultados da viscosidade aparente das amostras.

Tabela 3 – Viscosidade aparente das pastas dos amidos modificados e do controle.

Amostra	pH da reação	Viscosidade (mPa.s)
A	8,0	120 ^e
B	9,0	93,75 ^d
C	11,0	75,00 ^e
D	13,0	305,00 ^b
Controle*	-	325,00 ^a

*Amido gelatinizado com NaOH 0,5 mol L⁻¹ não esterificado com ácido esteárico. Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A esterificação do amido com ácido esteárico reduziu significativamente a viscosidade dos géis. Essa característica também foi observada por Rajan, Sudha e Abraham, (2008), onde o amido esterificado com ácido palmítico de óleo de coco recuperado por catálise enzimática apresentou baixa viscosidade. A esterificação diminui a viscosidade dos amidos e este fenômeno que pode estar relacionado ao aumento da hidrofobicidade e diminuição do inchaço do grânulo do amido.

Encapsulação de ácido oleico

Eficiência da encapsulação

Na Tabela 4, são apresentados os valores de teor de óleo total, superficial e a eficiência da encapsulação do ácido oleico com os amidos esterificados e não esterificados. A amostra B apresentou maior eficiência na encapsulação do ácido oleico (58,70%) seguida das amostras C e D que apresentaram 42,84 e 45,41%. A esterificação do amido em pH 8,0 (amostra 1) não aumentou a eficiência da encapsulação.

Tabela 4 – Valores de teor de óleo total, superficial e a eficiência da encapsulação de ácido oleico com os amidos modificados e controle.

Amostra	pH	Teor de óleo total (%)	Teor de óleo superficial (%)	Eficiência da encapsulação
A	8,0	8,33 ^{ab}	6,12 ^a	26,60 ^a
B	9,0	6,90 ^b	2,85 ^a	58,70 ^b
C	11,0	10,78 ^a	6,16 ^a	42,84 ^{bc}
D	13,0	8,53 ^{ab}	4,67 ^a	45,41 ^{bc}
Controle*	-	6,08 ^b	4,66 ^a	24,64 ^a

* Amido gelatinizado com NaOH 0,5 mol L⁻¹ não esterificado com ácido esteárico. ** Amido nativo. Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As amostras A, B e C apresentaram teores de esterificação da ordem 1,0%, teoricamente deveriam ter mostrado maiores eficiência de encapsulação (26,6-58,70-42,84%) por terem

maior afinidade hidrofóbica pela substância encapsulada (ácido oleico) em relação ao amido D que não foi esterificado (45,41%). Esse resultado sugere que outro fator além do teor de esterificação tenha influenciado na eficiência de encapsulação do ácido oleico.

O tamanho das gotículas da emulsão é importante para obtenção de micropartículas eficientes quanto a proteção do material encapsulado. São recomendados tamanhos de gotículas de 1 a 100 μm (ROQUETTE FRERES, 2010) que se consegue com altas rotações de 18 a 24 mil (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007) enquanto na presente pesquisa a velocidade no preparo da emulsão foi de 5000 rpm.

Avaliação de molho tipo maionese para saladas

Os molhos tipo maionese para saladas foram realizadas com duas porcentagens diferentes de amido (3,9 e 4,2%). Todas as amostras de

amidos e nas diferentes concentrações apresentaram separação de fase no decorrer de 24 horas. A Figura 4 (A), apresenta o molho tipo maionese contendo 3,9% de amido esterificado (pH 9,0) representada como exemplo. Nesta análise observou-se que o molho apresentou uma grande fase oleosa e ao fundo um gel de amido, este comportamento foi constatado em todas as amostras esterificadas e inclusive no amido controle. A Figura 4 (B), representa o molho realizado com 4,2% de amido esterificado (pH 9,0), também utilizada para representar as demais amostras esterificadas. Conforme a figura observou-se que com o aumento da concentração de amidos houve uma diminuição na separação de fase, apresentando somente, uma pequena proporção do gel separado ao fundo do vidro e não se constatou a separação de fase oleosa. Entretanto, nesta porcentagem observou-se que o amido controle apresentou a menor separação (Figura 4 (C)).

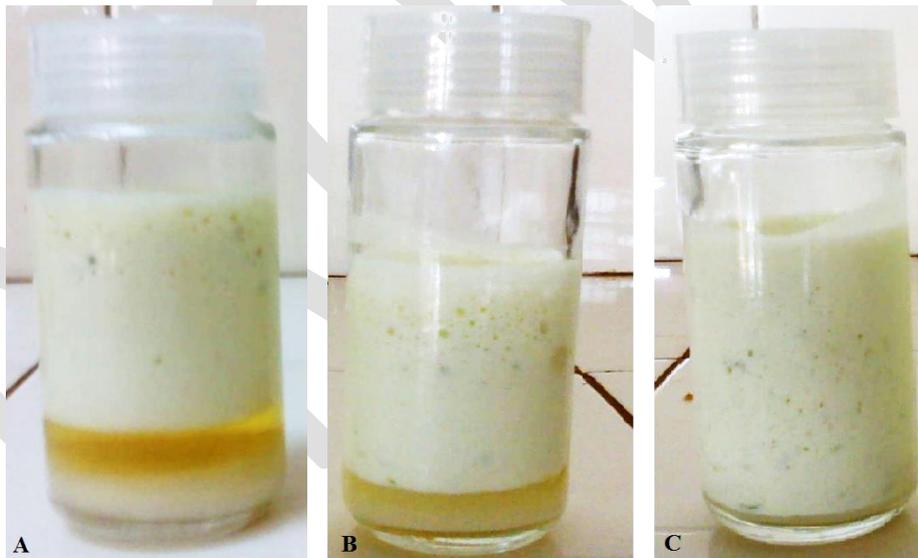


Figura 4 – **A:** Molho tipo maionese para salada com 3,9% de amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0; **B:** Molho tipo maionese para salada com 4,2% de amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0; **C:** Molho tipo maionese para salada com 4,2% de amido Controle.

Contudo, observou-se que a viscosidade neste tipo de produto tornou-se fundamental para estabilizar a emulsão, este aumento da viscosidade foi alcançado através do aumento da concentração de amido. O melhor desempenho

do amido controle pode estar relacionado com a capacidade de aumentar a viscosidade das emulsões, visto que a sua viscosidade é maior em relação às amostras esterificadas (Tabela 3).

CONCLUSÕES

Foi possível esterificar o amido de mandioca com ácido esteárico, em meio alcalino e catalisado por radiação micro-ondas. O pH do meio reacional influencia na reação de esterificação. Dos valores de pH estudados (8,0, 9,0, 11,0 e 13,0), somente a amostra reagida em pH 13,0 não apresentou percentuais de esterificação, mostrando que neste pH ocorre simultaneamente a esterificação do amido e a hidrólise da molécula.

A esterificação diminuiu a viscosidade aparente e o poder de inchamento e solubilidade dos granulos de amido. A modificação melhorou ainda a estabilidade emulsificante nas amostras esterificadas em meio com pH 8,0; 9,0 e 11,0. Para a encapsulação do ácido oleico, não foi possível encontrar uma correlação entre a eficiência do encapsulamento e a hidrofobicidade dos amidos esterificados, já que o amido pH 13,0 que não foi esterificado e apresentou eficiência superior aos demais (45,41%). É possível que o tamanho das gotículas da emulsão tenha influenciado no resultado, pois a literatura relata a importância da eficiência do encapsulamento com gotículas obtidas com rotações superiores às empregadas no trabalho.

Para a obtenção de molhos tipo maionese para saladas com os amidos esterificados, observou-se que altas viscosidades neste tipo de produto é fundamental para estabilização da emulsão, não se obtendo resultados favoráveis para os amidos esterificados neste estudo, visto que, a viscosidade diminuiu com a esterificação.

REFERÊNCIAS

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. **Amidos modificados. In: Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas.** São Paulo: Fundação Cargill, 2003, v. 3, cap. 12 p. 272-289.

FEIRA, J. M. C. da. **Obtenção de polietrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia dos materiais) Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GHARSALLAOUI, A.; GAELLE, R. CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v.40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.

GENG, F.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. The fabrication and the properties of pretreated corn starch laurate. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 2, p. 360–365, 2010.

HORCHANI, M. C.; GARGOURI, Y.; SAYARI, A. Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of long-chain starch esters using microwave heating: Optimization by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 466–474, 2010.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H. S.; BERISTAIN, C. I. S. Spray-dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric Matrices. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 14, p. 2431-2437, 2006.

LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

LUKASIEWICZ, M.; KOWALSKI, S. Low power microwave-assisted enzymatic esterification of starch. **Starch Starke**, v. 64, n. 3, p. 188 – 197, 2012.

NAMAZI, H.; FATHI, F.; DADKHAH, A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. **Scientia Iranica**, v. 18, n. 3, p. 439-445, 2011.

PAULETTI M.S.; AMESTOY P, Butter microencapsulation as affected by composition of wall material and fat. **Journal Food Science**, v. 64, n. 2, p. 279–281, 1999.

PÉREZ, L. A. B.; ACEVEDO, E. A.; FLORES, P. B. Z.; MONTEALVO, G. M.; AMBRIZ, S. L. R. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. **Food Science and Technology**, v. 43, n. 9, p. 1434–1440, 2010.

RAJAN, A.; SUDHA, J. D.; ABRAHAM, T. E. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. **Industrial crops and products**, v.27, p.50–59, 2008.

SANKARIKUTTY, B; SREEKUMAR, M. M.; NARAYANAN, C. S.; MATHEW, A. G. Studies on microencapsulation of cardamon oil by spray drying technique. **Journal Food Science Technology**, v. 25, p. 325–355, 1988.

ROQUETTE FRERES. Encapsulation agents comprising a pea maltodextrin and/ or a pea glucose syrup, compositions containing it and its preparation method. Bernard Boursier. US 2010/0196542A1 – 19 julho, 2007 a 5 agosto, 2010.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com Metanol**. 2009. Dissertação (Mestrado em Processos Térmicos e Químicos) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná - Curitiba, 2009.

SILVA, M. H. L.; SILVA, C. O. da. Caracterização parcial de amido de banana-nanica (*Musa ssp.* AAA Cavendish). **Revista Ceres**, v. 52, p. 751-762, 2005.

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**, New York: Academic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.569-635.

SIMI, C. K.; ABRAHAM, T. E. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. **Bioprocess Biosyst Engineering**, v. 30, n. 3, p. 173–180, 2007.

SPIER, F. **Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches, practical guides for the food industry**. Eagan Press, St. Paul, MN, USA, 1997.