

VIII Simpósio de Análise Térmica

Ponta Grossa, 13 a 15 de Agosto de 2017

EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO NO AMIDO DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*)

Geisa Liandra de Andrade de Siqueira¹, Marcelo Lazzarotto^{2(*)}, Simone Rosa da Silveira Lazzarotto¹, Polyanna Silveira Hornung³, Rossana Catie Bueno de Godoi²

¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748. 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.

² Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira, Km 111. 83411-000, Colombo, PR, Brasil.

³ Universidade Federal do Paraná, Av. Pref. Lothário Meissner, 632. 80210-170, Curitiba, PR, Brasil.

(*) marcelo.lazzarotto@embrapa.br

Palavras-chave:
amido modificado,
modificação ácida, TG-
DTA.

RESUMO

O amido é um dos polissacarídeos mais abundantes das plantas, composto por amilose e amilopectina. As sementes de pinhão são ricas em amido, mas na sua forma natural podem apresentar limitações. Uma das alternativas é a hidrólise ácida que tem o intuito de alterar as suas propriedades físico-químicas. O objetivo foi avaliar os efeitos da modificação ácida de amidos de pinhão (*A. angustifolia*) usando TG-DTA em atmosferas de nitrogênio e ar sintético. As amostras de amido foram tratadas com concentrações de HCl de 0,1 mol L⁻¹ (C1) e 0,5 mol L⁻¹ (C2), ambas em meio aquoso. Uma amostra (C0) foi separada como amostra nativa. Nas curvas TG-DTA em ar sintético foram observadas três perdas de massa. Na análise de DTA foi possível observar diferença entre o amido nativo e os tratados. Nas curvas TG-DTA em nitrogênio foram observadas duas perdas de massa. As amostras tratadas apresentaram semelhança na DTA e as temperaturas finais não foram alteradas devido à atmosfera inerte. Estes resultados mostram que as modificações dos amidos proporcionaram características térmicas diferentes, quando analisadas em atmosfera de ar sintético. Este tratamento químico pode ampliar o uso do amido de pinhão na indústria.

Introdução

O pinhão é a semente da *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze, pertencente à família *Araucariaceae* [1]. A semente crua contém valores médios de amido (36%), proteínas (3%) e lipídios (1%) [2]. O amido é o polissacarídeo de reserva mais importante e distribuído em maior quantidade em plantas, composto principalmente por amilose e amilopectina [3]. Na sua forma natural pode apresentar limitações. Assim, o uso da modificação ácida pode promover alterações nas propriedades físico-químicas do amido

preservando a estrutura do grânulo [4]. Dentre as ferramentas utilizadas para avaliar estes tratamentos destaca-se a Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA). Por meio desta técnica é possível acompanhar os efeitos e variações de calor relacionados a alterações físicas ou químicas da amostra, como por exemplo as transições de fase [5].

O objetivo foi avaliar os efeitos da modificação ácida, com HCl em meio aquoso, em amidos de pinhão (*A. angustifolia*) usando TG-DTA em atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

Materiais e métodos

As sementes de pinhão foram coletadas de *A. angustifolia* pertencentes ao Banco de Germoplasma da Embrapa Florestas. As amostras de amido (acesso C) foram selecionadas por apresentarem baixa temperatura de gelatinização (abaixo de 60 °C). O tratamento ácido foi realizado agitando 10 g de amido em 100 mL de solução ácida durante 1 hora em temperatura ambiente. As amostras de amido foram tratadas com concentrações de HCl de 0,1 mol L⁻¹ (C1) e 0,5 mol L⁻¹ (C2), ambas em meio aquoso. Uma amostra (C0) foi separada como amostra nativa. Os amidos modificados foram lavados até a eliminação completa do ácido (teste com nitrato de prata 0,05 mol L⁻¹). Os amidos secaram em estufa a 40°C por 24 horas. As amostras foram armazenadas em dessecador até massa constante. As curvas TG-DTA foram obtidas por meio do equipamento de análise térmica (modelo DTG-60H – Shimadzu, Japão). Os amidos de pinhão foram analisados nas atmosferas de ar sintético e nitrogênio. Em ambas as análises foi usado aquecimento de 30 °C a 650 °C, com fluxo de ar sintético ou N₂ de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinhos de alumina. As massas das amostras foram de aproximadamente 3 mg. As porcentagens de perda de massa foram determinadas pelo programa de análise TA 60WS (Shimadzu, Japão). As análises foram realizadas em triplicata e a partir de análise de variância (ANOVA) e através do teste de Tukey comparou-se as médias das amostras com nível de confiança de 95% (p<0,05), utilizando o software SASM-Agri 8.2.

Resultados e discussão

Na análise termogravimétrica (TG) realizada sob a atmosfera de ar sintético foram observadas três perdas de massa para todas as

amostras, Figura 1A. A primeira perda de massa refere-se à desidratação seguido por um período de estabilidade e o segundo evento corresponde à decomposição da matéria orgânica. A terceira perda de massa representa a oxidação dos compostos gerados durante a degradação da matéria orgânica, restando uma pequena quantidade de cinzas, Tabela 1. Perfil semelhante foi encontrado em outros estudos utilizando amidos de pinhão [6]; mandioca [7] e milho ceroso [8]. Na curva DTA, Figura 1A, é possível identificar que a amostra natural obteve perfil diferente em relação as amostras tratadas. Característica similar foi encontrada em outra pesquisa utilizando hidrólise ácida e enzimática em amido de farinha de babaçu [9]. Comparando os resultados de Δm (perda de massa), Tabela 1, observou-se comportamento semelhante entre as amostras modificadas. No segundo evento as amostras tratadas apresentaram uma tendência de aumento das perdas de massa e no terceiro evento as perdas de massa reduziram. Isto se justifica pelo fato das amostras tratadas sofrerem maior decomposição nas etapas anteriores. Quanto aos resultados de $\Delta T(^{\circ}C)$ foi observada uma elevação nos valores das temperaturas finais referente a terceira perda de massa, Tabela 1. Resultado semelhante foi encontrado em outros estudos que utilizaram tratamento ácido em amidos de milho [10], mandioca [11] e ervilhaça [12]. Isso ocorreu porque nesta terceira etapa, de maiores temperaturas, ocorreu a carbonização total e a formação dos resíduos finais. As amostras tratadas apresentaram uma resistência térmica elevando estas temperaturas finais, quando comparadas com as nativas [12].

As curvas termogravimétricas (TG) realizadas em atmosfera de nitrogênio foram similares em todas as amostras, Figura 1B, apresentando duas perdas de massa com

intervalo de estabilidade. O primeiro evento é devido à perda de umidade, resultando na desidratação intermolecular do amido seguido por um período de estabilidade. O segundo evento representa a degradação da matéria orgânica, que ocorre devido a remoção de CO₂ ou de hidrocarbonetos, provocando no final desta etapa reações de pirólise e carbonização com resíduos carbonáceos remanescentes [13]. Neste evento comparando as amostras naturais com as tratadas foram observadas diferenças não significativas nas perdas de massa, Tabela 1. Comportamento similar apresentando duas perdas de massa e dois períodos de estabilidade em atmosfera inerte foram encontrados em outros estudos utilizando amidos de pinhão modificado por oxidação induzida com permanganato de potássio [13] e de milho modificado com ácido láurico [14]. Na atmosfera de N₂ não ocorreu a formação do terceiro evento, por não apresentar oxigênio para reagir, não provocando mudanças nas temperaturas finais e na estabilidade térmica destes amidos.

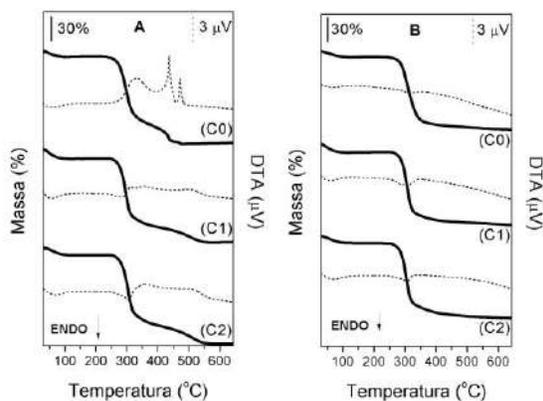


Figura 1 - Curvas TG-DTA das amostras de amidos de pinhão acesso C em ar sintético (A) e nitrogênio (B), onde (C0) nativo, (C1) tratado com HCl 0,1 mol L⁻¹, (C2) tratado com HCl 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 1 - Valores TG-DTA das amostras de amidos de pinhão acesso C em ar sintético e nitrogênio, onde (C0)

nativo, (C1) tratado com HCl 0,1 mol L⁻¹, (C2) tratado com HCl 0,5 mol L⁻¹.

Amostra	TG			DTA
	Etapa	Δm (%)	ΔT (°C)	Tp (°C)
(C0) Em ar 2,9710 mg	1 ^a	6,39±0,20 ^a	30-104	70,01±4,69 ^a (Endo)
	Estab.	-	104-252	-
	2 ^a	58,73±1,98 ^a	252-329	339,27± 2,77 ^a (Exo)
	3 ^a	32,40±1,59 ^a	329-404	444,86± 2,22 ^a (Exo)
	Cinzas	3,14±4,33 ^a	404-480	478,67± 0,25 ^a (Exo)
(C1) Em ar 2,9715 mg	1 ^a	9,02±1,33 ^a	30-103	65,86±1,84 ^a (Endo)
	Estab.	-	103-257	-
	2 ^a	60,75±3,16 ^a	257-325	289,57± 6,61 ^b (Endo)
	3 ^a	26,68±1,32 ^b	325-436	355,00± 4,90 ^b (Exo)
	Cinzas	3,29±2,74 ^a	436-546	492,84±13, 64 ^a (Exo)
(C2) Em ar 2,9780 mg	1 ^a	8,01±0,16 ^a	30-104	69,39± 0,58 ^a (Endo)
	Estab.	-	104-255	-
	2 ^a	61,75±2,39 ^a	255-326	296,43± 4,14 ^a (Endo)
	3 ^a	28,68±1,14 ^{ab}	326-437	353,79± 6,80 ^b (Exo)
	Cinzas	0,82±0,34 ^a	437-546	490,90± 21,13 ^a (Exo)
(C0) Em N ₂ 3,0090 mg	1 ^a	6,62±0,43 ^a	30-114	69,78±1,70 ^a (Endo)
	Estab.	-	114-256	-
	2 ^a	65,23±0,17 ^a	256-338	312,94±0,02 ^a (Endo)
Cinzas	10,95±5,68 ^a			
(C1) Em N ₂ 3,0085 mg	1 ^a	10,20±0,55 ^a	30-107	63,24±1,30 ^b (Endo)
	Estab.	-	107-258	-
	2 ^a	64,59±0,01 ^a	258-326	290,90±6,97 ^a (Endo)
Cinzas	9,03±3,42 ^a			
(C2) Em N ₂ 2,9925 mg	1 ^a	8,48±1,29 ^a	30-105	68,99±2,11 ^a (Endo)
	Estab.	-	105-256	-
	2 ^a	63,25±2,88 ^a	256-325	296,96±13,3 ^a (Endo)
Cinzas	11,46±1,02 ^a			

Conclusão

Na análise de TG-DTA em ar sintético observou-se que a hidrólise ácida em ambas as concentrações de HCl resultou em aumento das

temperaturas finais no terceiro evento, o que não ocorreu em nitrogênio. Este tratamento químico proporcionou um aumento na estabilidade térmica final dos amidos. Portanto, diante destes resultados a modificação ácida pode possibilitar algumas aplicações do amido de pinhão na indústria como na produção de biofilmes, em excipientes farmacêuticos, em encapsulamento de nutracêuticos, na fabricação de papéis especiais e dentre outras aplicações.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e Embrapa Florestas.

Referências

- [1] Koch, Z., Corrêa, M. C. *Araucária: a floresta do Brasil meridional*. (2002). Curitiba: Olhar Brasileiro.
- [2] Bicudo, S. C. W., Demiate, I. M., Bannach, G., Lacerda, L. G.; Carvalho Filho, M. A. S., Ionashiro, M.; Schnitzler, E. (2009). Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). *Eclética Química*, 34 (1), 7-12.
- [3] Hung, V. P., Maeda, T., Morita, N. (2007). Study on physicochemical characteristics of waxy and high-amylose wheat starches in comparison with normal wheat starch. *Starch/Stärke*, 59, 125-31.
- [4] Wang, Y. J., Truong, V. D., Wang, L. (2003). Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 52, 327-33.
- [5] Ionashiro, M., Caires, F. J., Gomes, D. J. C. (2014). *Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. 2. ed. São Paulo: Giz Editorial, 191 p.
- [6] Cordoba, L. P., Bet, C. D., Schnitzler, E. (2015). Study by thermal methods of pinhão starch modified with lactic acid. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*, 7 (4), 41-7.
- [7] Colman, T. A. D., Demiate, I. M., Schnitzler, E. (2014). The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 2245-52.
- [8] Oliveira, C. S. de, Andrade, M. M. P., Colman, T. A. D., Costa, F. J. O. G., Schnitzler, E. (2014). Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 13-8.
- [9] Almeida, R. R., Lacerda, L. G., Murakami, F. S., Bannach G., Demiate, I. M., Soccol, C. R., Carvalho Filho, M. A. S., Schnitzler, E. (2011). Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. *Thermochimica Acta*, 519, 50-4.
- [10] Beninca, C., Demiate, I. M., Lacerda, L. G., Carvalho Filho, M. A. S., Ionashiro, M., Schnitzler, E. (2008). Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. *Eclética Química*, 33 (3), 13-8.
- [11] Beninca, C., Colman, T. A. D., Lacerda, L. G., Carvalho Filho, M. A. S., Bannach, G., Schnitzler, E. (2013). The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. *Thermochimica Acta*, 552, 65-9.
- [12] Bet, C. D., Cordoba, L. P., Ribeiro, L. S., Schnitzler, E. (2016). Common Vetch (*Vicia sativa*) as a New Starch Source: Its Thermal, Rheological and Structural Properties After Acid Hydrolysis. *Food Biophysics*, 11, 275-82.
- [13] Lazzarotto, S. R. S. *Efeito da oxidação induzida com permanganato de potássio na modificação do amido de pinhão*. (2016). 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- [14] Gao, Y., Wang, L., Yue, X., Xiong, G., Wu, W., Qiao, Y., Liao, L. (2014). Physicochemical properties of lipase-catalyzed laurylation of corn starch. *Starch/Stärke*, 66, 450-6.