

Goiânia, 11 a 13 de agosto de 2019

ANÁLISE TÉRMICA DE AMIDOS DE CARÁ-MOELA INCORPORADOS COM EXTRATOS AQUOSOS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*).

Sandra Mara Wolff¹, Ana Claudia da Silveira², Marcelo Lazzarotto^{3(*)}

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

² Universidade Federal do Paraná, Rua Francisco Heráclito dos Santos, S/No. 81531-980, Curitiba, PR, Brasil.

³ Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira, Km 111. 83411-000, Colombo, PR, Brasil.

(*) marcelo.lazzarotto@embrapa.br

Palavras -chave:

compostos fenólicos,
compostos biotivos,
atividade antioxidante, TG-
DSC. RVA

Key words:

phenolic compounds,
bioactive compounds,
antioxidant activity, TG-
DSC. RVA

RESUMO

O amido de *Dioscorea bulbifera* Linn, espécie conhecida também como cará moela, é um carboidrato pouco estudado. No entanto, a incorporação de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) podem adicionar propriedades que agreguem valor ao produto. Este trabalho buscou adicionar extratos aquosos de erva-mate ao amido de *D. bulbifera* e avaliar os efeitos nas propriedades térmicas e reológicas. Assim, o amido nativo de *D. bulbifera* foi obtido e tratados com extrato aquosos de erva-mate em concentrações de 1,5%, 3% e 6%. Nas curvas TG, em atmosfera de ar sintético, dois eventos foram observados, no entanto a estabilidade e as propriedades térmicas do amido não foram alteradas significativamente. As temperaturas iniciais de gelatinização dos amidos incorporados com 6% de extrato aquoso aumentaram em relação ao amido nativo. Na análise de RVA foram observados que os picos de viscosidade, viscosidade final e a tendência a retrogradação aumentaram em relação ao nativo. Através destes resultados pode-se confirmar a adição dos extratos de erva-mate ao amido foram alcançadas. A incorporação de bioativos é desejável devido ao aumento da procura por alimentos com apelo nutracêutico e funcional.

ABSTRACT

There are few studies about the starch from *Dioscorea bulbifera* Linn, which is a species also known by “cará moela”. However, the incorporation of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts may add properties that increase products value. This study aimed to add yerba mate aqueous extracts to *D. bulbifera* starch and evaluate the effects on thermal and rheological properties. Native *D. bulbifera* starch was obtained and treated with aqueous yerba mate extracts in concentrations of 1,5%, 3% and 6%. In TG curves, using synthetic air atmosphere, two events were observed, however the stability and thermal properties of starch were not significantly modified. The initial gelatinization temperatures from starches incorporated with 6% extract increased in relation to native starch. In RVA analysis the peaks of viscosity, final viscosity and retrogradation tendency increased in relation to the native. These results can confirm that the yerba mate extracts were incorporated to the starch. The incorporation of bioactive compounds is desirable due to the increased search for nutraceutical and functional food.

Introdução

Uma fonte não convencional para extração de amido é a *Dioscorea bulbifera* Linn conhecida como cará-aéreo, cará moela, cará da rama, etc [1]. A interação de amidos com compostos bioativos melhora características nutricionais, propriedades tecnológicas e também pode

aumentar a vida útil do produto [2]. Agregando valor a esse amido, podendo ser usado em alimentos nutracêuticos [3]. A *Ilex paraguariensis* St. Hill, erva-mate, é rica em compostos biotivos, como alcalóides metilxantinas, polifenóis e saponinas [4]. A extração sólido-líquido pode ser usada

visando compostos bioativos de materiais vegetais e algumas condições como tempo, temperatura, solvente, entre outras, são parâmetros que influenciam a qualidade dos extratos vegetais obtidos. A água é usada visando uma extração verde e sem possíveis contaminações principalmente em extratos usados de matrizes alimentícias [5].

Com as técnicas termoanalíticas são analisados os géis amidos quando submetidos as variações de temperatura e tempo em condições controladas com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e as degradações térmicas com a termogravimetria (TG). A análise viscoamilográfica estuda as propriedades de pastas do grânulo em água através de variações de temperatura e tempo [6,7].

O objetivo deste trabalho foi adicionar extratos aquosos obtidos da erva-mate ao amido extraído da *D. bulbifera* Linn e verificar os efeitos nas propriedades térmicas e reológicas através de análises instrumentais.

Materiais e métodos

Extração amido: A extração do amido do cará moela provineinte de Ponta Grossa, PR foi realizado de acordo com Hornung et al. [8]. Foram preparados extratos aquosos de folhas secas e moídas de erva-mate cultivadas na Embrapa Florestas (Colombo, PR), em concentrações de 1,5% (A), 3% (B) e 6% (C) a 85 °C (10 min) [9]. 20 g de amido de cará-moela foram adicionados em 100 mL de cada extrato preparado e mantidos em agitação mecânica por 30 min. Após os amidos foram filtrados e secos a 40 °C até peso constante.

Análises Térmicas (TG-DSC): As amostras foram aquecidas de 30 °C a 600 °C a 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂ numa vazão de 50 mL.min⁻¹. Nesta análise cerca de 2,01 ± 0,10 g foram utilizadas de cada amostra em um equipamento STD Q600 (TA Instruments).

Utilizou-se 2,0 mg de amostra homogeneizada em suspensão 1:4 (amido/água) e mantido em repouso por 1 h antes da análise em atmosfera

de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com temperatura inicial de 30 °C e final de 100 °C. As análises DSC foram realizadas no equipamento DSC Q-200 (TA Instruments).

Foram realizadas análises RVA no Rapid Visco Analyser, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália (método 2). Preparou-se uma suspensão homogeneizada (agitação de 160 rpm) contendo 2,00 g de amido em base seca e 28 g de água destilada. Os parâmetros de aquecimento e resfriamento foram: temperatura mantida a 50 °C por 2 min, aquecimento até 95 °C com razão de 6 °C min⁻¹, temperatura de 95 °C mantida por 5 min, seguido de arrefecimento até 50 °C a 6 °C min⁻¹. Por fim a temperatura ficou a 50 °C por 2 min.

A análise estatística para RVA foi realizada análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, ao nível de confiança de 95% (p<0,05), com auxílio do software SASM Agri 8.2.

Resultados e discussão

Duas perdas de massas foram observadas na figura 1. Não foi observado o evento relacionado a oxidação do material carbonáceo (atmosfera inerte) [8]. Estas perdas de massas estão relacionadas a eventos endotérmicos [6].

Na tabela 1 é observado que não houve diferenças entre as amostras tratadas e o amido nativo. O primeiro evento ocorreu entre as temperaturas de 30-73 °C e está relacionado a perda de umidade e compostos voláteis. O segundo evento (275 a 588 °C) está relacionado a decomposição do amido e dos compostos não voláteis do extrato de erva-mate [8].

Figura 1: Curvas TG-DSC (Amidos N, A, B e C).

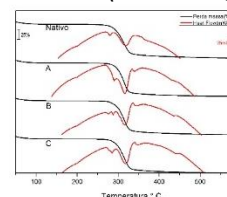


Tabela 1: Resultados das Curvas TG-DSC das amostras.

AMOSTRA	ETAPA	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	DSC Tp/ $^\circ\text{C}$
Nativo	1 ^a	8,20	33-73	
	Estabilidade		73-275	
A(1,5%)	2 ^a	84,36	275-583	279(endo) e 319 (endo)
	Estabilidade		32-73	
B(3%)	1 ^a	10,20	73-283	
	Estabilidade		283-588	290(endo), 317 (endo) e 340 (endo)
C(6%)	1 ^a	8,89	31-73	
	Estabilidade		73-280	
	2 ^a	85,09	280-587	277 (endo); 287 (endo) 316,01(endo) 316(endo);345 (endo)
	Estabilidade		30-68	
	1 ^a	8,11	68-277	
	Estabilidade		277-588	285(endo) e 317 (endo) 347(endo)

Δm =perda mássica, ΔT =variação de temperatura, Tp=temperatura pico.

Nas análises DSC, as temperaturas iniciais gelatinização (To) e de pico (Tp) do amido C, com 6% de extrato aquoso aumentaram significativamente. A entalpia de gelatinização e temperatura de conclusão não se alteraram significativamente. Ukon et al. (2016) [10] observou entalpia de gelatinização de $11,9 \text{ J g}^{-1}$ para ao amido de cará-moela, valor semelhante aos encontrados. Os valores das temperaturas inicial, de pico, de conclusão e entalpia de gelatinização (To, Tp, Tc, ΔH) estão na Tabela 2. As curvas DSC do processo de gelatinização do amido foram semelhantes, figura 2. Os eventos endotérmicos iniciaram entre 64,95 a 65,39 $^\circ\text{C}$ e terminaram entre 75,43 a 77,09 $^\circ\text{C}$. Características estruturais de cada amido, o tipo de extrato e sua concentração são fatores que afetam os resultados de sua gelatinização [2]. Nas análises viscoamilográficas (RVA) as temperaturas de pasta variaram de 71,62 $^\circ\text{C}$. (C) à 72,12 $^\circ\text{C}$ (A), Tabela 3. Estes resultados não diferem significativamente do amido nativo. As viscosidades finais e de pico aumentaram em

Tabela 3: Resultados das curvas RVA (Amidos N, A, B e C)

Amostra	Temperatura de pasta ($^\circ\text{C}$.)	Pico viscosidade (cP)	Tempo de pico/seg	Setback (cP)	Quebra (cP)	Viscosidade final (cP)
N(nativo)	71,70 $\pm$ 1,44 ^b	3273 $\pm$ 0,7 ^e	432 $\pm$ 0,70 ^e	1484 $\pm$ 3,53 ^g	1282 $\pm$ 0,20 ^b	3476 $\pm$ 3,54 ^g
A(1,5% aq)	72,12 $\pm$ 0,54 ^{ab}	4077 $\pm$ 1,41 ^a	516 $\pm$ 5,80 ^a	2551 $\pm$ 3,53 ^a	1010 $\pm$ 4,24 ^d	5618 $\pm$ 3,54 ^a
B(3%aq)	71,72 $\pm$ 1,50 ^b	3920 $\pm$ 1,41 ^b	486 $\pm$ 2,68 ^b	2468 $\pm$ 4,95 ^b	798 $\pm$ 4,24 ^g	5589 $\pm$ 4,95 ^b
C(6% aq)	71,62 $\pm$ 1,38 ^b	3479 $\pm$ 2,82 ^d	483 $\pm$ 5,51 ^b	2411 $\pm$ 2,83 ^c	809 $\pm$ 4,95 ^f	5081 $\pm$ 2,83 ^c

todas as amostras. A mudança de pH, provocada pela adição dos extratos vegetais, pode causar estas variações, devido a degradação molecular que ocorrem. Estudos anteriores relataram uma correlação positiva entre o pH e a viscosidade final e de pico de suspensões de amidos enriquecidos com compostos fenólicos [2]. Os amidos tratados com extratos de erva-mate tiveram maiores tendência a retrogradarão todas as amostras. A viscosidade de quebra foi menor, demonstrando maior estabilidade nas amostras tratadas, conforme ilustrado na figura 3. Estas propriedades são afetadas pois os compostos fenólicos podem competir pela a água do sistema causando alterações reológicas[2]

Figura 2: Curvas DSC (Amidos N, A, B e C).

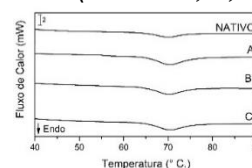
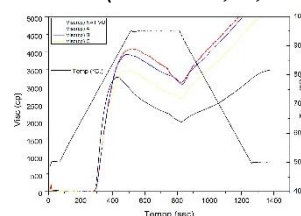


Tabela 2: Resultados das curvas DSC das amostras

Amostra	To($^\circ\text{C}$)	Tp($^\circ\text{C}$)	Tc($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{\text{gel}}(\text{J.g}^{-1})$
Nativo	65,06 $\pm$ 0,09 ^b	69,89 $\pm$ 0,03 ^b	76,92 $\pm$ 0,55 ^a	11,52 $\pm$ 0,8 ^{ab}
A	65,04 $\pm$ 0,06 ^b	69,93 $\pm$ 0,05 ^b	75,43 $\pm$ 0,61 ^a	11,87 $\pm$ 0,4 ^a
B	64,97 $\pm$ 0,02 ^b	70,03 $\pm$ 0,01 ^b	76,68 $\pm$ 0,29 ^a	12,00 $\pm$ 0,29 ^a
C	65,39 $\pm$ 0,03 ^a	70,28 $\pm$ 0,02 ^a	77,09 $\pm$ 0,45 ^a	10,21 $\pm$ 0,27 ^b

Médias com mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Figura 3: Curvas RVA (Amidos N, A, B e C)



(*)Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Conclusão:

Além do estudo das propriedades do amido nativo de *D. bulbifera* (amido ainda pouco estudado), foram avaliados os efeitos da adição de extratos vegetais no mesmo. Este processo agrega valor nutricional e funcional a estes amidos, alterando algumas propriedades tecnológicas. Ocorreu diminuição da viscosidade de quebra, aumento da viscosidade final e tendência a retrogradação da pasta formada. No entanto, não alterou a consideravelmente a estabilidade térmica verificada por TG-DSC e as temperaturas de gelatinização do amido, estudadas por DSC. Torna-se difícil explicar de forma sistemática como ocorre as interferências sobre as propriedades de cada análise, como as apresentadas neste trabalho, pois muitos fatores podem influenciar oportunizando estudos complementares para conhecer o mecanismo de interações entre compostos fenólicos e amidos. Entretanto a adição de extratos vegetais ricos em compostos bioativos em amidos é promissor visto o aumento da procura por novos alimentos com apelo nutracêutico, beneficiando aos consumidores.

Agradecimentos

CNPq, Capes, UEPG, UFPR e EMPRAPA.

Referências

- [1] Bernardo, C. O.; Ascheri, J. L. R.; Chávez, D. W. H.; Carvalho, C. W. P. (2018). Ultrasound assisted extraction of yam (*Dioscorea bulbifera*) starch: effect on morphology and functional properties. *Starch-Stärke*. 70, 1-10.
- [2] Zhu, F. (2015) Interactions between starch and phenolic compound a review. *Trends in Food Science & Technology*. 43, 129-143.
- [3] Deladino, L.; Teixeira, A. S.; Navarro, A. S.; Alvarez, I.; Molina-García, A. D.; Martino, M. (2015) Corn starch system as carried for yerba mate (*Ilex paraguariensis*) antioxidants. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 463-472.
- [4] Colpo, A.C; Rosab,H.; Lima,M.E; Pazzinic, C.E.F.;Camargob,V.C.;Bassantea,F.E.M;Puntel a, R., Ávilac, D.S.; Mendezb, A.; Folmera, V. (2016). Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)-based beverages: How successive extraction influences the extract composition and its capacity to chelate iron and scavenge free radicals. *Food Chemistry*, 209, 185–195.
- [5] Gerke, I. B. B. (2016) Extrato aquoso de erva mate (*Ilex paraguariensis* st. Hill) clarificado: extração em batelada e processamento por membranas. *Dissertação (Mestrado Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, UFPR. Curitiba*. 2016.
- [6] 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, p. 192.
- [7] Zortéa MEB, Demiate IM, Praxedes MA, Wosiacki G. (2011). Avaliação da viscosidade aparente de pastas de amidos nos viscosímetros Brookfield RVDV-II+PRO e rápido visco-analisador RVA-4. *Revista Brasileira Tecnologia Agroindustrial*. 5, 326–335.
- [8] Hornung, P. S.; Cordoba, L. P.; Lazzarotto, S. R. S.; Schnitzler, E.; Lazzarotto, M.; Ribani, R. H. (2017). Brazilian dioscoreaceas starches: thermal, structural and rheological properties compared to commercial starches. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 1869-1877
- [9] Wolff, S. M.; Lazzarotto, M.; Silveira A. C. (2019). Metodologia para extração de fenólicos totais e antioxidantes da erva-mate visando produtos alimentícios. *Revista Iniciação Científica Cesumar* 21, 1.
- [10] Ukom A. N; Philippa C. O.; Emetole J. M. (2001). Physicochemical and functional properties of starch from under-utilized yam (*Dioscorea spp*) and cocoyam (*Xanthosoma maffa* (Scoth) tubers of Southeast Nigeria. *Starch/Stärke*. 68, 410–415.
- [11] Beta, T., Corke,H. (2004). Effect of ferulic acid and catechin on sorghum and maize starch pasting properties. *Cereal Chemistry*.81,418-422.