



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOQUÍMICA

MIGHAY CARLET LOVERA FUCHS

**PIRODEXTRINIZAÇÃO DO AMIDO DE INHAME BRASILEIRO (*DIOSCOREA SP.*)
E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS DEXTRINAS RESISTENTES**

FORTALEZA
2018

MIGHAY CARLET LOVERA FUCHS

PIRODEXTRINIZAÇÃO DO AMIDO DE INHAME BRASILEIRO (*DIOSCOREA SP.*)
E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS DEXTRINAS RESISTENTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioquímica. Área de concentração: Ciências Biológicas II.

Orientador: Prof. Dr. Hermógenes David de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Renato de Azevedo Moreira.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F966p Fuchs, Mighay Carlet Lovera.
Pirodextrinização do amido de inhame Brasileiro (*Dioscorea* sp.) e caracterização físico-química das dextrinas resistentes / Mighay Carlet Lovera Fuchs. – 2018.
89 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Hermógenes David de Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Renato de Azevedo Moreira.

1. *Dioscorea* sp.. 2. Pirodextrina. 3. Metodologia de superfície resposta. 4. Fibra dietética. 5. Propriedades físico-químicas. I. Título.

CDD 572

MIGHAY CARLET LOVERA FUCHS

PIRODEXTRINIZAÇÃO DO AMIDO DE INHAME BRASILEIRO (*DIOSCOREA SP.*)
E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS DEXTRINAS RESISTENTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em bioquímica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioquímica. Área de concentração: Ciências Biológicas II.

Aprovada em: 31/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hermógenes David de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Fabrício Eulálio Leite Carvalho (Examinador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Ana Cristina de Oliveira Monteiro Moreira (Examinadora)
Universidade de Fortaleza (UniFor)

A meus pais,
Haydeé e Miguel

AGRADECIMENTOS

À PAEC OEA-GCUB-2015 e à CAPES, pelo apoio financeiro com as bolsas de auxílio de instalação e de pós-graduação no Brasil, respectivamente.

Aos professores, Dr. Hermógenes David de Oliveira e Dr. Renato de Azevedo Moreira pela oportunidade, ensino e orientação durante o mestrado.

Aos professores participantes da banca examinadora, Dr. Fabrício Eulálio Leite Carvalho e Dra. Ana Cristina de Oliveira Monteiro Moreira pelas valiosas correções e sugestões do manuscrito final.

Às professoras, Dra. Márjory Lima Holanda Araújo (Laboratório de Aplicação Biotecnológica de Algas de Plantas, BioAP, do Depto. de Bioquímica e Biologia Molecular, UFC) e Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (Laboratório de Embalagens de Alimentos, Agroindústria Tropical – Fortaleza, Ceará Embrapa), pela parceria e orientação.

Ao Prof. PhD. Alexander Laurentin da Universidade Central da Venezuela pela orientação sobre o processo de pirodextrinização e seu aporte na correção final do manuscrito do artigo científico.

Aos Ms. George Meredite Cunha de Castro e Francisco Rogênio da Silva Mendes pelo apoio no delineamento e em algumas análises experimentais.

Aos Ms. Venícios G. Sombra e Natalia Pires pelas análises de cromatografia e de reologia, respectivamente.

Aos todos meus colegas do Laboratório de Aplicação Biotecnológica de Algas de Plantas, BioAP, do Depto. de Bioquímica e Biologia Molecular (UFC), Laboratório de Desenvolvimento de Fármacos (Núcleo de Biologia Experimental, UniFor), Laboratório de Embalagens de Alimentos (Embrapa Agroindústria Tropical – Fortaleza, Ceará) e Laboratório de Polímeros (Depto. Química Orgânica e Inorgânica, UFC) pelo apoio e gratos momentos vividos nos dois anos de mestrado.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Bioquímica, pelo ensino, orientações e apoio durante meus estudos de mestrado no Brasil.

A toda a galera Xikixiki e colegas da OEA pela amizade.

RESUMO

As pirodextrinas são amidos modificados sob condições de baixa umidade pelo tratamento com calor ou pela combinação de calor e um catalisador ácido. Como um amido resistente à digestão, elas apresentam inúmeras aplicações industriais e têm a capacidade de gerar efeitos fisiológicos semelhantes às fibras dietéticas e/ou carboidratos prebióticos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estabelecer as condições do processo de pirodextrinização do amido de inhame brasileiro (*Dioscorea* sp.) para a geração de dextrinas amarelas resistentes à digestão enzimática e estudar as mudanças nas propriedades físico-químicas e estruturais após a piroconversão. O amido nativo foi isolado a partir dos tubérculos de inhame adquiridos no mercado local em Fortaleza (estado do Ceará) e para o estabelecimento do processo de piroconversão utilizou-se um delineamento do tipo composto central rotacional com dois fatores: concentração do ácido (0,65–2,99 g de HCl/kg do amido, em base seca) e tempo de incubação (53–307 min). Os maiores níveis dos dois fatores tiveram um efeito negativo sobre o conteúdo de amido disponível (AD), porém influenciaram positivamente a diferença de cor (ΔE). A melhor condição para produzir dextrinas resistentes foi encontrada tratando o amido nativo com 1,82 g de HCl/kg por 307 min a 140 °C, a qual produz uma dextrina amarela com 46,6 % de AD, 24,5 de ΔE , 6,6 % de dextrose equivalente, alta solubilidade e muita baixa viscosidade. As pirodextrinas resistentes resultaram em uma mistura de derivados do amido com uma média de massas moleculares entre 36–71 kDa, estimadas por cromatografia de exclusão molecular. Além disso, as análises dos espectros infravermelhos mostraram uma menor ocorrência das ligações glicosídicas $\alpha(1,4)$ nas cadeias poliméricas e grau de ordem nas camadas externas dos grânulos piroconvertidos. As mudanças encontradas na estrutura molecular explicaram em parte a redução da digestibilidade *in vitro* (30–54 % de AD em relação ao amido nativo, $p < 0,05$), determinada pela hidrólise consecutiva com a α -amilase e a amiloglucosidase. Finalmente, conclui-se que as pirodextrinas resistentes obtidas a partir do amido de inhame foram materiais de baixa digestibilidade *in vitro* e com propriedades funcionais similares às reportadas para as dextrinas comerciais de amido de batata, portanto, são materiais promissores como fibras dietéticas solúveis.

Palavras-chave: *Dioscorea* sp. Pirodextrina. Metodologia de superfície resposta. Fibra dietética. Propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

Pyrodextrins are starches modified under low moisture content by the action of heat or by a combination of heat and an acid catalyst. As resistant starch, pyrodextrins have different industrial applications, and are capable of generated similar physiological effects to dietary fibers and/or prebiotic carbohydrates. Therefore, this work was conducted to stablish the pyrodextrinization process of Brazilian yam starch (*Dioscorea* sp.) to produces enzymatically resistant yellow dextrans and to study the physicochemical and structural changes after pyroconversion. Native starch was extracted from yam tubers bought in the local market in Fortaleza (Ceará state) and a response surface central composite design was used to stablish the pyroconversion process with two factors: acid concentration (0.65–2.99 g of HCl/kg starch, dry basis) and incubation time (53–307 min). The highest levels of both factors negatively affected the available starch (AS) content, although positively influenced the color difference (ΔE). The best condition to produce a resistant dextrin was found treating the native starch with 1.82 g HCl/kg for 307 min at 140 °C, which produced a yellow dextrin containing 46.6 % of AS with 24.5 of ΔE , 6.6 % of dextrose equivalent, high solubility and very low viscosity. Resistant pyrodextrins were mixtures of starch derivatives with an average molecular mass between 36–71 kDa, determined by size exclusion chromatography. The analyses of infrared spectrums of dextrans, showed a less occurrence of $\alpha(1,4)$ glucosidic linkages and degree of short-range ordering of pyroconverted starches. These changes in molecular structure explain some of the reduction in digestibility (30–54 % of AD compared to native starch, $p < 0.05$), measured by the consecutive hydrolysis with α -amylase and amyloglucosidase. Finally, yam resistant pyrodextrins were materials with low in vitro digestibility and had similar functional properties compared to commercial dextrans from potato starch, therefore, they are promising materials for soluble dietary fiber.

Keywords: *Dioscorea* sp. Pyrodextrin. Response surface methodology. Dietary fiber. Physicochemical properties.

RESUMEN

Las pirodextrinas son almidones modificados en condiciones de baja humedad por el tratamiento con calor o la combinación de calor y un catalizador ácido. Como un almidón resistente a la digestión, las pirodextrinas presentan innúmeras aplicaciones industriales e tienen la capacidad de generar efectos fisiológicos semejantes a las fibras dietéticas y/o carbohidratos prebióticos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue establecer el proceso de pirodextrinización del almidón de ñame Brasileiro (*Dioscorea* sp.) para producir dextrinas amarillas enzimáticamente resistentes a la digestión y evaluar los cambios fisicoquímicos y estructurales que ocurren después de la piroconversión. El almidón nativo fue aislado a partir de tubérculos de ñame adquiridos en el mercado local de Fortaleza (estado de Ceará) y para el establecimiento del proceso de piroconversión fue utilizado un diseño experimental central compuesto rotacional con dos factores: concentración de ácido (0,65–2,99 g de HCl/kg de almidón, en base seca) y tiempo de incubación (53–307 min). Los mayores niveles de ambos factores tuvieron un efecto negativo sobre el contenido de almidón disponible (AD), pero influenciaron positivamente la diferencia de color (ΔE). La mejor condición para producir dextrinas resistentes fue encontrada tratando el almidón nativo con 1,82 g de HCl/kg por 307 min a 140 °C, la cual produjo una dextrina amarilla con 46,6 % de AD, 24,5 de ΔE , 6,6 % de dextrosa equivalente, alta solubilidad y muy baja viscosidad. Las pirodextrinas resistentes resultaron ser mezclas de derivados del almidón con masas moleculares promedio entre 36–71 kDa, determinados por cromatografía de exclusión. Además, el análisis de los espectros infrarrojo de las dextrinas, mostró una menor ocurrencia de los enlaces glucosídicos $\alpha(1,4)$ en sus cadenas poliméricas y grado de orden en las capas externas de los gránulos piroconvertidos. Estos cambios en la estructura molecular explican en parte la reducción de la digestibilidad (30–54 % de AD en relación al almidón nativo, $p < 0,05$), evaluada mediante la hidrólisis consecutiva con la α -amilasa y la amilogucosidasa. Finalmente, se concluye que las pirodextrinas resistente obtenidas a partir del almidón de ñame fueron materiales de baja digestibilidad *in vitro* e con propiedades funcionales similares a las reportadas para las dextrinas comerciales de almidón de papa, por lo tanto, son materiales prometedores como fibras dietéticas solubles.

Palabras claves: *Dioscorea* sp. Pirodextrina. Metodología de superficie respuesta. Fibra dietética. Propiedades fisicoquímicas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Etapas tecnológicas do processo de pirodextrinização.....	17
Figura 2	– Representação esquemática das reações de hidrólise e de transglicosilação durante a pirodextrinização.....	22
Figura 3	– Compostos envolvidos nas reações de transglicosilação: A) cátion glucosil e B) 1,6-anidro- β -D-glucose.....	22
Figura 4	– Fórmula estrutural da NUTRIOSE [®] 06, produto baseado em pirodextrinas.....	23
Figura 5	– Produção mundial do inhame por países.....	28
Figura 6	– A) Tubérculos de inhame (<i>Dioscorea</i> sp.) e B) amido nativo.....	29
Figura 7	– Fitted surface plot for the effect of acid concentration and incubation time on (A) AS content, (B) ΔE and (C) DE values in Brazilian yam pyrodextrinized starches.....	54
Figura 8	– RSCC design for pyrodextrinization of Brazilian yam starch and starch appearance.....	56
Figura 9	– Granule micrographs of native and pyrodextrinized Brazilian yam starches at different magnifications.....	60
Figura 10	– HPSEC elution profiles of native and pyrodextrinized Brazilian yam starches.....	62
Figura 11	– Thermal properties of native Brazilian yam starch. (A) DSC, (B) TGA and DTA curves.....	67
Figura 12	– Infrared spectra of native and pyrodextrinized Brazilian yam starches. (A) 4000–400 cm^{-1} and (B) 1200–800 cm^{-1}	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Condições de pirodextrinização reportadas na literatura.....	18
Tabela 2	– Classificação nutricional do amido.....	25
Tabela 3	– Estudos com o amido de inhame (<i>Dioscorea</i> spp.).....	30
Tabela 4	– Independent variables and their values (coded values, with an $\alpha = 1.41$)....	46
Tabela 5	– Chemical composition (% db, except moisture) and granule characteristics of native Brazilian yam starch.....	51
Tabela 6	– Available starch content (AS), dextrose equivalent (DE) and color parameters (L^* , a^* , b^* , ΔE) of native and pyrodextrinized Brazilian yam starches.....	52
Tabela 7	– Molecular weight characteristics of native and pyrodextrinized Brazilian yam starches.	63
Tabela 8	– Moisture content (%), water solubility (S%), pH and rheological properties of the native and pyrodextrinized Brazilian yam starches.....	65
Tabela 9	– In vitro digestibility and some physicochemical properties of yam and commercial yellow dextrans.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Amido disponível
AI	Amido indigerível
AR	Amido resistente
AT	Amido total
b.s	Base seca
b.s.a	Base seca do amido
DE	Dextrose equivalente
DCCR	Delineamento composto central rotacional
ΔE	Diferença de cor
FDT	Fibra dietética total
MSR	Metodologia de superfície de resposta
RMN	Ressonância magnética nuclear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3	PYRODEXTRINIZATION OF BRAZILIAN YAM STARCH (<i>DIOSCOREA SP.</i>) AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF RESISTANT DEXTRINS.....	41
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
	REFÊRENCIAS.....	77
	APPENDIX A – RHEOLOGY FOR THE NATIVE AND PYRODEXTRINIZED BRAZILIAN YAM STARCHES AT 4% (W/V) SOLUTIONS.....	86
	APPENDIX B – RHEOLOGY FOR PYRODEXTRINIZED BRAZILIAN YAM STARCHES AT 40% (W/V) SOLUTIONS.....	87
	APPENDIX C – DSC CURVES FOR THE NATIVE AND PYRODEXTRINIZED BRAZILIAN YAM STARCHES.....	88
	APPENDIX D – TGA CURVES FOR THE NATIVE AND PYRODEXTRINIZED BRAZILIAN YAM STARCHES.....	89