

200207514

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**EFEITO DE OXIDANTES, DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E
DA FRAÇÃO SOLÚVEL EM ÁGUA NA PROPRIEDADE
DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MANDIOCA
FERMENTADO**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Alvaro Renato Guerra Dias**, aprovada pela Comissão Julgadora em 13 de dezembro de 2001.

Campinas, 13 de dezembro de 2001


Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco
Presidente da Banca

Alvaro Renato Guerra Dias

ENGENHEIRO AGRÔNOMO

Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco

ORIENTADOR

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

CAMPINAS - SP

2001

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
D543e
47870
16-837/02
R
PREÇO R\$ 11,00
DATA 15-02-02
Nº OPD _____

CM00163692-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

D543e Dias, Alvaro Renato Guerra
Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel
em água na propriedade de expansão do amido de mandioca
fermentado / Álvaro Renato Guerra Dias. – Campinas, SP: [s.n.],
2001.

Orientador: Cesar Francisco Ciacco
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

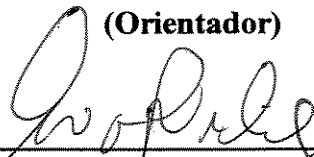
1.Mandioca. 2.Oxidação. 3.Ácido lático.
I.Ciacco, Cesar Francisco. II.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



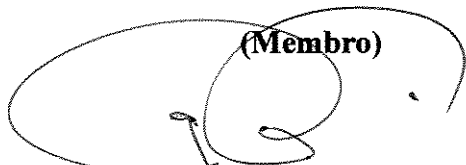
Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco

(Orientador)



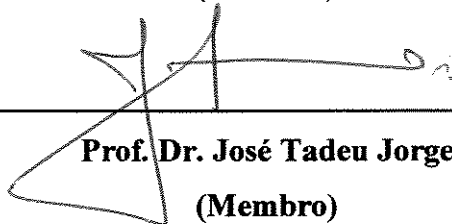
Prof. Dr. Evódio Ribeiro Vilela

(Membro)



Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

(Membro)



Prof. Dr. José Tadeu Jorge

(Membro)

Prof. Dra. Marney Pascoli Cereda

(Membro)

Prof. Dr. Renato Cruz

(Membro)



Prof. Dr. Yoon Kil Chang

(Membro)

Campinas,

de dezembro de 2001

**Dedico a minha esposa Elizabete,
a minha filha Nathalia
e aos meus pais Nelson e Floraci.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. César Francisco Ciacco, pela orientação, apoio e amizade.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Pelotas pelo incentivo a minha qualificação e apoio financeiro.

Aos colegas do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel – UFPel, pelo apoio e incentivo.

À Industria e Comércio de Polvilho Azedo Universo LTDA., na pessoa do senhor Laércio Pereira Viana, pela ótima receptividade e pelo fornecimento do material experimental.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

Aos funcionários e colegas do Laboratório de Tecnologia de Cereais, Carolina, Camila, José, Nilo, Miriam, Élio, Jorge, Beth, Cida, Leonard, Ricardo, pela convivência e auxílio na realização do trabalho.

Aos amigos Paulo, Márcia, Flávio, Rosane, Sebastião (Tezinho) e integrantes do grupo beneficente Amigos do Sol pelo companheirismo e amizade.

À minha esposa Elizabete e minha filha Nathalia, pelo amor, apoio e compreensão.

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xxv
RESUMO.....	xxxi
ABSTRACT.....	xxxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5 CONCLUSÕES.....	117
6 ANEXOS.....	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xxv
RESUMO.....	xxxi
ABSTRACT.....	xxxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Características do processo de obtenção do polvilho azedo	5
2.2 Efeito da fermentação e da secagem ao sol nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca.....	7
2.3 Amidos derivatizados: oxidados.....	12
2.3.1 Uso da luz ultravioleta na obtenção de amidos derivatizados/oxidados.....	14
2.3.2 Oxidação com hipoclorito de sódio.....	15
2.3.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio.....	21
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 Material.....	25
3.1.1 Matéria-prima.....	25
3.1.2 Equipamentos.....	25

3.2 Métodos experimentais.....	26
3.2.1 Testes preliminares.....	26
3.2.1.1 Retirada da fração solúvel em água.....	27
3.2.1.2 Execução da reação e controles.....	28
3.2.1.3 Processamento das amostras tratadas com oxidantes.....	30
3.2.2 Delineamentos experimentais.....	30
3.2.2.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio	31
3.2.2.1.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, com hipoclorito de sódio.....	31
3.2.2.1.2 Oxidação do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, com hipoclorito de sódio.....	33
3.2.2.2 Oxidação do amido de mandioca fermentado com peróxido de hidrogênio.....	34
3.2.2.2.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, com peróxido de hidrogênio.....	34
3.2.2.2.2 Oxidação do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, com peróxido de hidrogênio.....	36
3.2.2.3 Efeito da fração solúvel em água sobre o amido de mandioca fermentado, na secagem solar e sobre o amido oxidado quimicamente, na secagem artificial.....	37
3.2.2.4. Efeito dos ácidos orgânicos sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar.....	39

3.3 Métodos analíticos.....	33
3.3.1 Avaliação da propriedade de expansão: teste do biscoito.....	41
3.3.2 Determinação de umidade.....	42
3.3.3 Determinação de pH e acidez titulável.....	42
3.3.4 Determinação do conteúdo de carboxila e carbonila.....	42
3.3.5 Determinação de cinzas.....	44
3.3.6 Determinações viscoamilográficas.....	44
3.3.7 Força do gel.....	45
3.3.8 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	46
3.3.9 Dureza dos biscoitos.....	46
3.4 Métodos estatísticos.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Oxidação do amido com hipoclorito de sódio.....	49
4.1.1 Amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa.....	49
4.1.1.1 Conteúdo de carbonila e carboxila.....	49
4.1.1.2 Volume específico dos biscoitos.....	52
4.1.1.3 Dureza dos biscoitos.....	63
4.1.1.4 Viscosidade da pasta.....	65
4.1.1.5 Dureza do gel.....	72

4.1.2 Amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa.....	74
4.1.2.1 Volume específico dos biscoitos.....	74
4.1.2.2 Viscosidade da pasta.....	76
4.2 Oxidação do amido com peróxido de hidrogênio.....	77
4.2.1 Amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa.....	77
4.2.1.1 Conteúdo de carbonila e carboxila.....	77
4.2.1.2 Volume específico dos biscoitos.....	79
4.2.1.3 Dureza dos biscoitos.....	86
4.2.1.4 Viscosidade da pasta.....	86
4.2.1.5 Dureza do gel.....	93
4.2.2 Amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa.....	95
4.2.2.1 Volume específico dos biscoitos.....	95
4.2.2.2 Viscosidade da pasta.....	97
4.3 Efeito da fração solúvel em água sobre o amido de mandioca fermentado seco ao sol e sobre o amido oxidado e seco artificialmente.....	97
4.3.1 Volume específico e dureza dos biscoitos.....	98
4.3.2 pH e acidez titulável.....	104
4.3.3 Viscosidade da pasta.....	104

4.3.4 Dureza do gel e índice de solubilidade em água.....	106
4.4 Efeito dos ácidos orgânicos sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar.....	108
4.4.1 Volume e dureza dos biscoitos.....	108
4.4.2 Acidez titulável.....	110
4.4.3 Viscosidade da pasta.....	113
5 CONCLUSÕES.....	117
6 ANEXOS.....	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Níveis das variáveis concentração de cloro ativo na forma de hipoclorito de sódio (C), pH (F) e temperatura da reação (T) do fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais.....	32
Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais, onde C é a concentração, em percentagem, de cloro ativo na forma de hipoclorito de sódio/g amido (b.s.), F é o pH e T é a temperatura da reação.....	32
Tabela 3. Níveis das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio (C), pH (F) e temperatura da reação (T) do fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais.....	35
Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 onde C é a concentração, em percentagem, de peróxido de hidrogênio/g amido (b.s.), F é o pH da reação e T é a temperatura da reação.....	35
Tabela 5. Condições de oxidação do amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco artificialmente.....	38
Tabela 6. Esquema dos tratamentos de aplicação de ácidos orgânicos no amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água	40
Tabela 7. Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas.....	45
Tabela 8. Conteúdo de carbonila (COH), carboxila (COOH) e total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	50

Tabela 9. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o conteúdo de grupos carbonila, carboxila e o total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa.....	51
Tabela 10. Volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	55
Tabela 11. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o volume específicos dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	56
Tabela 12. Dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	64
Tabela 13. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.	65
Tabela 14. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	66
Tabela 15. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	67
Tabela 16. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	68

Tabela 17. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	69
Tabela 18. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	70
Tabela 19. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado (DFS) oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	71
Tabela 20. Dureza do gel do amido de mandioca fermentado (DFS) oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	73
Tabela 21. Volume específico dos biscoitos e características viscoamilográfica do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	75
Tabela 22. Conteúdo de carbonila e carboxila e total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	78
Tabela 23. Volume específico dos biscoitos elaborado com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos e seco em estufa.....	80
Tabela 24. Modelo de regressão e coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio e diferentes tempos e seco em estufa.....	85

Tabela 25. Dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos e seco em estufa.....	87
Tabela 26. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	88
Tabela 27. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	89
Tabela 28. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	90
Tabela 29. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significâncias da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	92
Tabela 30. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	92
Tabela 31. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	93
Tabela 32. Dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	94
Tabela 33. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	95

Tabela 34. Volume específico dos biscoitos e características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	96
Tabela 35. Influência da fração solúvel em água no volume e na dureza dos biscoitos, no pH e na acidez do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	99
Tabela 36. Influência da fração solúvel em água nas características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	105
Tabela 37. Influência da fração solúvel em água na dureza do gel e no índice de solubilidade do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	107
Tabela 38. Efeito de diferentes ácidos orgânicos no volume e dureza dos biscoitos e na acidez do amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	109
Tabela 39. Efeito de diferentes ácidos orgânicos nas características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrutura química da α -D-Glicose segundo projeção de Haworth	13
Figura 2. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com cloro e seus compostos.....	18
Figura 3. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio.	23
Figura 4. Fluxograma da obtenção das amostras dos amidos oxidados quimicamente.....	29
Figura 5. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no conteúdo de carbonila e carboxila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	53
Figura 6. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa e com amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	59
Figura 7. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.....	59
Figura 8. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no volume dos biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	61
Figura 9. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio seco em estufa e com amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	81

Figura 10. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no volume dos biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	83
Figura 11. Biscoitos elaborados a partir amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e a partir amido de mandioca fermentado seco ao sol.....	101
Figura 12. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, adicionado de diferentes ácidos orgânicos e seco ao sol.	111

ÍNDICE DE ANEXOS

	Página
Anexo 1A. Análise da variância (ANOVA) do modelo Quadrático para o conteúdo de grupos carbonila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	121
Anexo 1B. Análise da variância (ANOVA) do modelo Quadrático para o conteúdo de grupos carboxila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	122
Anexo 1C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o total de grupos carboxila e carbonila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	122
Anexo 2A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	123
Anexo 2B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	123
Anexo 2C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	124
Anexo 3A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	125

Anexo 3B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	125
Anexo 4A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	126
Anexo 4B. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	126
Anexo 4C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	127
Anexo 4D. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	127
Anexo 4E. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	128
Anexo 4F. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	128
Anexo 4G. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	19

Anexo 4H. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	129
Anexo 4I. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	130
Anexo 5A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa.....	131
Anexo 5B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.....	131
Anexo 5C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.....	132
Anexo 6A. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	133
Anexo 6B. Análise da variância (ANOVA) modelo do quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	133
Anexo 6C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	134

Anexo 7A. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	135
Anexo 7B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	135
Anexo 7C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	136
Anexo 7D. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	136
Anexo 7E. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	137
Anexo 7F. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa.....	137
Anexo 7G. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	138
Anexo 7H. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	138

Anexo 7I. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	139
Anexo 8A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa.....	140
Anexo 8B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.....	140

RESUMO

DIAS, A. R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. [Effect of oxidizing agents, organic acids and the water-soluble fraction on the expansion property of fermented cassava starch]. Campinas. 2001. 183 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

Pesquisas recentes sobre o desenvolvimento da propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado e seco ao sol durante o forneamento indicaram ser a oxidação do amido, promovida pela radiação UV proveniente da luz solar, na presença de ácidos orgânicos, um dos fatores responsáveis por este fenômeno. O presente trabalho estudou o efeito de oxidantes na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado seco artificialmente, assim como, o papel de sua fração solúvel em água e dos ácidos orgânicos. Amostras de amido de mandioca fermentado, sem a fração solúvel em água, foram tratadas durante 10, 30 e 50 minutos em temperaturas de 20,0; 25,0; 32,5; 40,0 e 45,0°C com hipoclorito de sódio (concentrações de 0,16; 0,50; 1,00; 1,50 e 1,84% de Cl ativo/100g de amido - b.s. e pHs de 2,50; 3,60; 5,20; 6,80 e 7,90) e com peróxido de hidrogênio (concentrações de 0,12; 0,70; 1,50; 2,30 e 2,89% de H₂O₂/100g de amido - b.s. e pHs de 1,64; 3,00; 5,00; 7,00 e 8,36); sendo posteriormente secas em estufa. O efeito dos oxidantes e dos respectivos variáveis foram avaliados através do Método de Superfície de Resposta. A aplicação de hipoclorito de sódio e de peróxido de hidrogênio no amido de mandioca fermentado e seco artificialmente proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão por ocasião do forneamento. A concentração dos oxidantes, o pH, a temperatura e tempo de reação tiveram influência no processo de oxidação e nas propriedades funcionais do amido de mandioca fermentado seco artificialmente. Os melhores resultados para volume, crosta e interior dos biscoitos foram obtidos quando a intensidade da oxidação do amido foi semelhante à promovida pela luz solar. A viscosidade da pasta diminuiu com o aumento dos níveis dos oxidantes e do tempo de reação, sendo mais intensa quando da utilização do hipoclorito de sódio. O efeito da fração solúvel em água durante a oxidação, foi investigado com amostras de amido de mandioca fermentado submetidas a oxidação com hipoclorito de sódio (concentração 0,50; 1,00 e 1,5% de Cl ativo/100g de amido – b.s.; pH de 3,60 e temperatura de 40,0°C) e com peróxido de hidrogênio (concentração de 0,70; 1,5 e 2,30% de H₂O₂/100g de amido - b.s., pH de 5,00 e temperatura de 32,5°C) com tempo de reação de 10, 30 e 50 minutos e secas artificialmente em estufa. O efeito da fração solúvel durante a secagem do amido foi investigado com amido oxidado quimicamente ou seco ao sol. As condições para oxidação destes amidos para o hipoclorito de sódio foram 0,50% de Cl ativo/100g de amido – b.s., pH de 3,60, temperatura de 40,0°C com tempo de reação de 30 minutos e para o peróxido de hidrogênio 1,50% de H₂O₂/100g de amido - b.s., pH de 5,00, temperatura de 32,5°C com tempo de

reação de 50 minutos. Os dados obtidos foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,10$). A fração solúvel em água interferiu negativamente na oxidação do amido de mandioca fermentado, mas sua presença durante a secagem artificial do amido apresentou pouca influência na propriedade de expansão, contrariamente ao observado na secagem solar. O efeito dos ácidos láctico, butírico, acético e propiônico na expansão do amido de mandioca fermentado e seco ao sol, também foram objetos de estudo. Amostras de amido desprovidas da fração solúvel em água foram adicionadas de soluções contendo 1,22 e 9,55 meq de ácidos láctico, butírico, acético e propiônico isoladamente ou com misturas destes ácidos e posteriormente secas ao sol durante 8 horas. O ácido láctico foi o ácido mais importante para o desenvolvimento da propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado seco ao sol e também foi o que mais afetou a queda na viscosidade da pasta. Os ácidos butírico, acético e propiônico produziram biscoitos com volumes inferiores ao controle e crosta pouco crocante. Os amidos tratados com ácidos butírico, acético ou propiônico tiveram sua acidez titulável reduzida por ocasião da secagem solar evidenciando uma possível evaporação ou destruição destes ácidos, o que não ocorreu com o ácido láctico, pois os amidos tratados com o mesmo mantiveram valores de acidez titulável aos anteriores a secagem. Os componentes da fração solúvel em água, exceto os ácidos láctico, butírico, acético e propiônico, do amido de mandioca fermentado não exerceram influência na propriedade de expansão, mas afetaram as características da crosta do biscoito e da viscosidade da pasta do amido seco ao sol, indicando uma possível interação com o ácido láctico durante o processo de secagem.

Palavras-chave: *mandioca, polvilho azedo, expansão, oxidação, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, ácido láctico.*

ABSTRACT

DIAS, A. R. G. **Effect of oxidizing agents, organic acids and the water-soluble fraction on the expansion property of fermented cassava starch.** [Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado] Campinas. 2001. 183 p. Thesis (Doctor in Food Technology) – Departament of Food Technology, Faculty of Food Engineering, State University of Campinas.

Oxidation promoted by UV radiation during the sun drying of sour cassava starch in the presence of organic acids, has been indicated as being responsible for its expansion during baking. In this work the effect of oxidants on the expansion of artificially dried fermented cassava starch during baking was studied, as also the role of its water-soluble fraction and of the organic acids normally found in fermented cassava starches. Starch samples, obtained after the fermentation step of the cassava sour starch industrial process, free of the water soluble fraction, were used in the experiments. Starch samples were treated for 10, 30 and 50 minutes at 20.0, 25.0, 32.5, 40.0 and 45.0°C with sodium hypochlorite (0.16, 0.50, 1.00, 1.50 and 1.84% of active Cl/100g of starch – d.b. at pH values of 2.50, 3.60, 5.20, 6.80 and 7.90), or hydrogen peroxide (0.12, 0.70, 1.50, 2.30 and 2.89% of H₂O₂/100g of starch – d.b. at pH values of 1.64, 3.00, 5.00, 7.00 and 8.36). Response Surface Methodology was used to investigate the effect of the oxidizing agents and reaction variables on the modified starch properties. Fermented starch, oxidized by sodium hypochlorite or hydrogen peroxide, expanded during baking. The concentration of oxidizing agent, pH, reaction temperature and time, all had an influence on expansion and on the functional properties of the starch. The best results for crust color, volume and crumb structure of the baked product were found when the oxidation intensity was similar to that obtained during sun drying of the fermented starch. Paste viscosity decreased as the oxidizing agent concentration and reaction time increased, particularly with sodium hypochlorite. The effect of the water soluble fraction was investigated using fermented starch samples oxidized for 10, 30 and 50 minutes with sodium hypochlorite (0.50, 1.00 and 1.50% active Cl/100g of starch – d.b.; pH of 3.60 and temperature of 40.0°C) or with hydrogen peroxide (0.70, 1.50 and 2.30% H₂O₂/100g of starch – d.b.; pH of 5.00 and temperature of 32.5°C) followed by oven drying. Starch samples oxidized using sodium hypochlorite or hydrogen peroxide or sun dried, were used to investigate the effect of the water-soluble fraction on the starch properties. Oxidation reactions were conducted under the following conditions: a) 0.50% of active Cl/100g of starch – d.b., pH of 3.60, temperature of 40.0°C and reaction time of 30 minutes; and b) 1.50% of H₂O₂/g of starch – d.b.; pH of 5.00, temperature of 32.5°C and reaction time of 50 minutes. The results obtained were analyzed by the Tukey test ($p \leq 0.10$). The water-soluble fraction had a negative effect on starch oxidation, but its presence during artificial drying had only a slight effect on the expansion property, in contrast to what was observed during sun drying. Starch samples free of the water-soluble fraction were used to investigate the effect of lactic, butyric, acetic and propionic acids on the expansion property. Starch samples were dispersed in solutions containing one or more of the organic acids at concentrations of 1.22

and 9.55 meq, and then sun dried for 8 hours. Of all the acids investigated, lactic acid was the most important for starch expansion and for decrease in paste viscosity. Decreased expansion and products with a less crunchy crust were obtained from samples treated with butyric, acetic or propionic acids, and the acidity of these samples was reduced when sun dried, indicating a possible evaporation or destruction of the acids during this step. The acidity of the starch samples treated with lactic acid was not altered by sun drying. The water soluble components, except lactic, butyric, acetic and propionic acids, had no influence on the expansion property, but altered the crust characteristics of the baked product and the paste viscosity of the sun dried starch, indicating a possible interaction with the lactic acid during the drying process.

Key words: cassava, sour cassava starch, expansion, oxidation, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, lactic acid.

1 INTRODUÇÃO

As modificações ácida e enzimática do amido têm sido estudadas e largamente utilizadas para a obtenção de uma série de produtos, aplicadas principalmente na área de tecnologia de alimentos. Um produto bastante utilizado na culinária brasileira e de países da América do Sul é o amido fermentado de mandioca, comumente chamado de "polvilho azedo", que possui características muito peculiares que lhe confere propriedades tecnológicas diferenciadas, em particular, sua capacidade de expansão, necessária para a produção de biscoitos de polvilho, produto tipicamente brasileiro e de grande aceitação (Cereda, 1973; Ciacco & Cruz, 1982).

Segundo Silva et al. (2000) o setor de produção de polvilho azedo deverá sofrer várias mudanças, não só pelo aumento da demanda, como também, pelos avanços tecnológicos observados nos últimos anos. A modernização do processo de fermentação e de secagem do polvilho azedo, visando a obtenção de produtos padronizados e de menor custo, têm atraído a atenção de vários grupos de pesquisa.

A produção de polvilho azedo é realizada principalmente por pequenas e médias empresas que usam um processo empírico de fermentação natural, sem controle e dependente substancialmente das condições climáticas, gerando um produto desuniforme e muitas vezes de péssimas características tecnológicas.

Estudos tem sido realizados, visando identificar as estruturas físicas e químicas dos amidos fermentados ou modificados por ácidos e/ou enzimas, procurando um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a obtenção e utilização dos mesmos.

Segundo Cereda (1987), durante a fermentação do amido de mandioca desenvolve-se uma variada microflora, responsável pela produção de enzimas amilolíticas e de ácidos orgânicos que podem ser responsáveis pelas propriedades funcionais do polvilho azedo.

Plata-Olviedo (1991) estudando modificações do amido de mandioca através de ácidos orgânicos e ácido clorídrico, bem como, a forma que é realizada a secagem do produto, verificou que o tipo de ácido e a forma como é executada a secagem interferem nas características físico-químicas do amido de mandioca. Observou também, que amidos de batata e araruta, quando modificados com ácido láctico, tinham capacidade de expansão semelhantes ao amido de mandioca para a produção de biscoitos. Esta característica não foi observada com o amido de milho.

O amido nativo de mandioca seco ao sol e o amido fermentado de mandioca seco em estufa apresentaram uma pobre propriedade de expansão (Dufour et al., 1996). No entanto, o amido fermentado de mandioca e o amido de mandioca tratado com ácidos orgânicos apresentam propriedade de expansão quando secos ao sol ou com lâmpadas de luz ultravioleta, sugerindo que a propriedade de expansão resulta de alguma modificação do amido causada pela luz ultravioleta (do sol ou das lâmpadas) na presença de ácidos orgânicos.

Mestres & Rouau (1997) não detectaram atividade amilolítica nos amidos fermentados e analisando os amilogramas produzidos pelo RVA, levantaram a hipótese do amido fermentado seco ao sol sofrer uma degradação oxidativa. No entanto, com o uso dos agentes antioxidantes, ácido ascórbico (50g/Kg de amido) ou galato de propila (13-125 g/Kg de amido) não foi possível evitar a queda na viscosidade máxima, com o aumento do pH, a qual foi de aproximadamente de 60 unidades RVA no pH 7,0. Baseados nesses resultados, os autores levantaram a hipótese da modificação química do amido provavelmente ser uma depolimerização oxidativa causada pelas ações conjuntas da fermentação e da secagem ao sol. No entanto, foi sugerido a necessidade da confirmação dessa hipótese e de estudos sobre como essa modificação poderia incrementar o poder de expansão do polvilho azedo.

Plata-Olviedo (1998) sugeriu que a reação de oxidação promovida pela ação de luz ultravioleta do sol sobre o amido fermentado de mandioca durante a secagem seria um dos fenômenos responsáveis pelo desenvolvimento da propriedade de expansão, tendo identificado qualitativamente tal modificação.

Considerando o longo processo de obtenção do polvilho azedo, a desuniformidade do produto final, assim como, a hipótese de que o fenômeno de expansão estivesse relacionado com reações oxidativas que ocorreriam durante a secagem ao sol, o presente trabalho teve como objetivos:

- ◆ Estudar as modificações químicas e físicas ocorridas no amido de mandioca fermentado submetido a ação de oxidantes e secagem artificial;
- ◆ Verificar o efeito da oxidação na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado e seco artificialmente, determinando os fatores que interferem na reação;
- ◆ Elucidar a influência da fração solúvel em água sobre a propriedade de expansão e nas características físico-químicas do amido de mandioca fermentado oxidado quimicamente ou seco ao sol;
- ◆ Estudar o efeito dos ácidos orgânicos formados durante a fermentação na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado seco ao sol.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Características do processo de obtenção do polvilho azedo

A cultura da mandioca teve como centro de origem o continente americano e atualmente encontra-se difundida em várias regiões terrestres até 30° de latitude. É utilizada nos mais diversos campos da atividade econômica, salientando-se o seu uso na alimentação, principalmente pelas populações dos países em desenvolvimento, que são os seus maiores produtores e consumidores.

A produção mundial desta raiz no ano de 1999 foi da ordem de 165,1 milhões de toneladas, sendo os maiores produtores a África, Ásia e América Latina com 86,8; 50,2 e 28,1 milhões de toneladas, respectivamente (Departamento de Economia Rural/Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná –DERAL/SEAB, 2000).

A produção brasileira da mandioca na safra 1999/2000 foi de 16,17 milhões de toneladas, estimando-se que cerca de 40% desse total foi destinado as mais diversas formas de industrialização, destacando-se a farinha branca e a torrada, a tapioca, o polvilho azedo e a fécula (Departamento de Economia Rural/Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná –DERAL/SEAB, 2000).

Segundo Westby & Cereda (1994), a produção de amido da mandioca, fermentado e não fermentado, no ano de 1991 foi de 180.000 a 200.000 toneladas, sendo 10% desse valor referente ao amido fermentado (polvilho azedo). A produção de polvilho azedo se concentra principalmente no estado de Minas Gerais, mas estados como São Paulo, Paraná e Santa Catarina também possuem uma produção significativa. O valor total da produção de polvilho azedo não é bem conhecido pois a indústria produtora é de pequeno porte e em algumas regiões de caráter familiar (Groxco, 1988).

O polvilho azedo é obtido a partir da fermentação natural do amido de mandioca. O processo é bastante rudimentar e empírico, e envolve a dispersão do amido em

água, que forma uma camada de 10 a 20 cm sobre o amido decantado. Após um período de 30 a 40 dias, o amido fermentado é retirado e seco pela ação do sol e do vento (Cereda, 1973; Nakamura, 1975).

Segundo Nakamura (1975) a microflora que promove a fermentação do amido é muito variada. Em ensaios de laboratório observou que se destacam com maior frequência os *Bacillus sp*, os *Lactobacillus sp* e as leveduras, porém, muitos dos microorganismos isolados não apresentavam atividade amilolítica. Cárdenas & Buckle (1980) analisando amostras de amido fermentado de várias indústrias determinaram a presença, em maior ou menor frequência, de *Lactobacillus plantarum* e o *Lactobacillus casei*, respectivamente. Também foi encontrado o fungo *Geotrichum candida*, que freqüentemente está associado a fermentação láctica de alimentos.

Uma das conseqüências da fermentação é a formação de ácidos orgânicos, principalmente láctico, acético, butírico, propiônico, fórmico e succínico (Cereda, 1973). Cárdenas & Buckle (1980) utilizando microscopia eletrônica de varredura observaram no grânulo de amido fermentado, a presença de pequenos canais, característicos de ataque enzimático. Baseados nesse fenômeno e na presença de ácidos, foi concluído que o polvilho azedo é um produto ácido e enzimaticamente modificado, e que ambas modificações são responsáveis pelas propriedades funcionais do amido fermentado. Os referidos autores verificaram que do total de acidez encontrada no sobrenadante da fermentação do polvilho azedo após 20 dias, 66% era de ácido láctico, 17% de ácido butírico e 16% de ácido acético.

Cereda & Bossani (1985) quantificaram o teor dos diferentes ácidos orgânicos em amostras de polvilho azedo provenientes dos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais. As amostras do estado de São Paulo apresentaram valores médios em 100 gramas de amido, de 84,22mg de ácido láctico, 16,70mg de ácido butírico, 3,94mg de ácido acético e 1,48mg de ácido propiônico. As amostras provenientes do estado do Paraná mostraram resultados semelhantes às de São Paulo. Nas amostras de Minas Gerais a quantidade de ácido láctico foi de 80,99mg, de ácido acético 4,95mg, de ácido propiônico 4,31mg e 3,97mg de ácido butírico. Segundo os autores esta diferença de quantidades entre os locais deve-se a temperatura de fermentação. Na região sul do estado de Minas Gerais, a

temperatura de fermentação é mais baixa predominando a flora láctica, já em regiões mais quentes a flora butírica aumenta sua atividade.

Demiante et al. (1999) estudaram o perfil dos ácidos orgânicos de amostras de polvilho azedo comercial utilizando o método de cromatografia líquida de alta eficiência. Detectaram quantidades de 0,036 a 0,813 g de ácido láctico, 0 a 0,068 g de ácido acético, 0 a 0,013 de ácido propiônico e 0 a 0,057 g ácido butírico em 100g de polvilho azedo. A acidez total variou entre 0,013 e 0,813 g/100g, evidenciando que ocorreram grandes variações nas quantidades de ácidos orgânicos e acidez total entre as amostras. Entretanto, a inexistência de ácido butírico em algumas amostras sugere que na obtenção do polvilho não ocorreu a fermentação natural, onde sempre é detectada a presença deste ácido. Observaram que existe uma correlação elevada ($R^2 = 0,98$) entre o total de acidez e a quantidade de ácido láctico, indicando ser este ácido o mais importante componente da acidez do amido fermentado de mandioca.

2.2 Efeito da fermentação e da secagem ao sol nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca

O amido de mandioca fermentado apresenta grande diferença em relação ao amido nativo. Camargo et al. (1988) indicam valores de pH na faixa de 3,4 a 3,9 e de acidez titulável de 53 a 130 meq/kg, enquanto que o amido não fermentado apresentou pH entre 4,2 e 4,4 e acidez titulável de 19 a 26 meq/kg. Ramirez-Asquieri (1990) observou que a fermentação provocou queda na viscosidade intrínseca do amido.

Rosenthal et al. (1974) e Franco (1986) observaram que o amido de mandioca apresentou difractograma de raio-x tipo A. Por outro lado, Camargo et al. (1988) determinaram no amido não fermentado difractograma típico da mistura dos dois tipos A e B. Também foi observado que tanto o amido fermentado como o não fermentado apresentam difractogramas de raios-x similares, demonstrando que não houve alteração na cristalinidade do amido pela fermentação. Esses amidos também apresentaram

susceptibilidade a ação da α -amilase bacteriana e quando submetidos a hidrólise com HCl durante 5 dias em concentrações variadas de 0,5 a 2,5 M, foram solubilizados na mesma extensão.

O poder de inchamento e a solubilidade em água quente dos amidos fermentados apresentam valores maiores que os amidos não fermentados (Nakamura, 1975; Ramirez-Asquiere, 1990).

Quanto à viscosidade da pasta, o amido fermentado apresentou valores de temperatura inicial da pasta, viscosidade máxima, estabilidade a agitação mecânica e poder de retrogradação menores que os do amido não fermentado (Nakamura, 1975; Camargo et al. 1988, Ramirez-Asquiere, 1990; Pereira et al., 1999).

Pereira et al. (1999) fermentaram em laboratório amido de mandioca, de batata inglesa, de batata-baroa e de araruta durante 30 dias. Observaram que à exceção do amido de batata inglesa, todos os demais apresentaram características semelhantes ao polvilho azedo comercial. A acidez titulável das amostras fermentadas variou entre 4,18 e 4,69%. Verificaram também que existem diferenças no comportamento reológico dos amidos devido à fonte de extração e à fermentação. O amido de araruta e de mandioca não fermentadas mostraram comportamentos semelhantes, com um alto pico de viscosidade seguido de uma rápida e acentuada queda durante o cozimento, evidenciando que os grânulos sofreram grande inchamento quando aquecidos em água e não resistiram à ação mecânica. Os amidos de batata-baroa e inglesa, fermentados ou não, apresentaram picos de viscosidade máxima mais arredondados sugerindo maior resistência dos grânulos ao inchamento ou um equilíbrio entre a taxa de absorção de água e o rompimento dos grânulos. Os autores relatam também que a viscosidade máxima do polvilho azedo é mais baixa que a do polvilho doce durante todo o processo, se mantendo menos viscosa, apresentando menor capacidade de retrogradação e de gelificação. Todos os amidos fermentados mostraram viscosidade final menor do que os não fermentados.

Estudos utilizando ácidos e enzimas para realizar hidrólises brandas no amido, com o objetivo de obter um efeito semelhante ao que ocorre no polvilho azedo, foram realizados por diversos pesquisadores. Camargo et al. (1988), promoveram a hidrólise de

amido de mandioca com HCl 2M e observaram que para períodos de tratamento de até 30 minutos o produto apresentava uma expansão razoável. Porém, com 4 horas de hidrólise o produto não tinha expansão. Para a enzima α -amilase a 2%, o tempo ideal de tratamento foi de 80 minutos. Os autores também utilizaram ácido láctico, ácido propiônico e CO₂ gasoso, e verificaram que os amidos previamente hidrolizados, seguidos da adição de CO₂ gasoso ou de ácidos orgânicos, e os amidos tratados diretamente com CO₂ ou ácidos orgânicos foram incapazes de produzir biscoitos de qualidade semelhante aquela obtida pelo amido fermentado.

Plata-Olviedo (1991) trabalhando com modificações ácidas de amido de mandioca nativo constatou que: o tratamento do amido de mandioca nativo com ácidos orgânicos causou mudança no difractograma de C para A; o volume dos biscoitos elaborados são afetados significativamente pelo tipo de ácido, pela sua concentração, tempo de hidrólise e pelas interações, tipo de ácido-concentração, tipo de ácido-tempo de hidrólise e tipo de ácido-concentração-tempo de hidrólise. Considerando apenas o tipo de ácido, biscoitos feitos com amido de mandioca modificados com ácido láctico apresentaram o maior volume específico médio. Os amidos de batata e araruta tratados com ácido láctico a 2,0% por 60 minutos e secos ao sol apresentam propriedade de expansão e os amidos de mandioca modificados com HCl apresentam propriedade de expansão muito pobre.

A secagem ao sol do amido fermentado, além de influenciar a qualidade do polvilho azedo, pelo desenvolvimento da capacidade de expansão, constitui um fator limitante da produção, devido principalmente ao grande espaço físico requerido (Westby & Cereda, 1994). Outros inconvenientes também são de relevada importância como as perdas durante o recolhimento perante a ameaça de chuva, perdas ocasionadas pela ação de ventos fortes, bem como, a possibilidade de incorporação indesejada de contaminantes. Visando solucionar estes inconvenientes, produtores de polvilho azedo tentaram usar secadores tipo “flash” ou estufa na secagem de amido fermentado, no entanto, a aplicação destes métodos resultaram em produtos sem propriedade de expansão (Carvalho, 1994).

Sabe-se que a secagem ao sol desempenha um papel importante no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado, o qual pode implicar

em alterações nas macromoléculas do amido. Segundo Mestres & Rouau (1997), o amido fermentado por 33 dias e exposto ao sol por 2 horas apresentou valor de viscosidade intrínseca próximo de 1,2 dL/g, contra 1,9 dL/g da amostra seca em estufa. Após 8 horas de secagem ao sol a viscosidade do amido desceu para valor próximo de 1,0 dL/g. Segundo os autores estes resultados indicam em princípio, a hidrólise do amido durante a secagem ao sol, e que os baixos valores de viscosidade intrínseca dos amidos fermentados secos ao sol são os resultados dos efeitos da fermentação e da secagem.

Plata-Olviedo (1998) observou que a partir de 4 horas de secagem ao sol o amido de mandioca fermentado atingia seu valor máximo de expansão.

Nunes & Cereda (1994) trabalharam com o amido de mandioca hidrolisado com ácido láctico e seco em estufa ou com lâmpada de luz UV de 253,7 nm. Estes pesquisadores verificaram que o amido hidrolisado e seco com lâmpada de luz UV de 253,7 nm ou seco em estufa apresentaram, respectivamente, propriedades de pasta similares às do polvilho azedo e do amido nativo.

Mestres & Rouau (1997) não detectaram diferenças nos teores de açúcares redutores entre amostras de amidos fermentados (33 dias) e secos em estufa, incubadas a pH 7,0, na ausência ou presença de cloreto de mercúrio. Com base nestes resultados os autores concluíram que a queda da viscosidade intrínseca durante a secagem ao sol do amido fermentado não poderia ser atribuída a ação de enzimas amilolíticas procedentes da etapa de fermentação do amido. Os autores levantaram duas hipóteses para explicar a queda da viscosidade intrínseca do amido durante a secagem ao sol: (a) depolimerização oxidativa do amido e (b) oxidação do amido com introdução de grupos carboxila, que com o aumento das cargas negativas poderiam alterar a conformação das macromoléculas no solvente. Ambas as oxidações seriam catalisadas pela radiação solar. Observaram também que o ácido láctico era o principal ácido produzido durante a fermentação, sendo que o amido fermentado seco ao sol comparado com o seco em estufa, apresentava conteúdo 30% menor deste componente. Foi relatado que esta diferença não seria devido a adsorção pelo amido ou por uma ligação fraca como a ligação éster, e sim devido ao ácido láctico ser convertido em outra molécula durante a secagem solar, formando di ou multipolímeros, tendo um

papel indireto na propriedade de expansão, o que seria papel dos produtos de sua degradação.

Os efeitos combinados da fermentação e da secagem ao sol na depolimerização do amido, foram estudados pela determinação do número alcalino (determinação indireta de grupos redutores), peso molecular médio e por cromatografia de permeação em gel. Cárdenas & Buckle (1980) observaram aumento do número alcalino de 1,2 (amido nativo) para 8,2 e diminuição do peso molecular médio de 215,000 (amido nativo) para 30,000 g/mol. Mestres & Rouau (1997), através da cromatografia de permeação em gel, observaram deslocamento dos picos de eluição da amilopectina (78 e 94 mL) e da amilose (128 mL) do amido nativo seco ao sol para volumes maiores de eluição, respectivamente, de 98 e 137 mL, no amido fermentado por 33 dias e seco ao sol, indicando depolimerização dessas macromoléculas.

Segundo Takahashi & Kihara (1960), a irradiação do amido de batata com luz UV de 253,7 nm, na presença do ar, por períodos de 45 a 60 horas causou diminuição da viscosidade de pasta Brabender. Nas mesmas condições de estudo, o amido pré-tratado com solução diluída de cloreto férrico foi mais afetado pela luz UV.

Gholap, Marondeze & Tomasik (1993) irradiaram os amidos de milho e mandioca em estado sólido com luz UV de 337,8 nm, emitida por um laser de nitrogênio, a pressão atmosférica, na ausência ou presença dos fotosensibilizadores (1% p/p) óxido de magnésio(MgO), óxido de zinco (ZnO) e óxido de titânio (TiO₂). Na ausência dos fotosensibilizadores a irradiação não causou mudanças em ambos os amidos. Na presença dos fotosensibilizadores a irradiação causou a dextrinização dos amidos, refletindo-se em aumento da solubilidade, da capacidade de absorção de água e diminuição da capacidade da complexação com o iodo. Ambos os amidos apresentaram similar suscetibilidade à irradiação. O óxido de zinco foi o fotosensibilizador mais efetivo no incremento da solubilidade e da capacidade de água, enquanto que o óxido de magnésio foi mais efetivo no decréscimo da capacidade de complexação com o iodo.

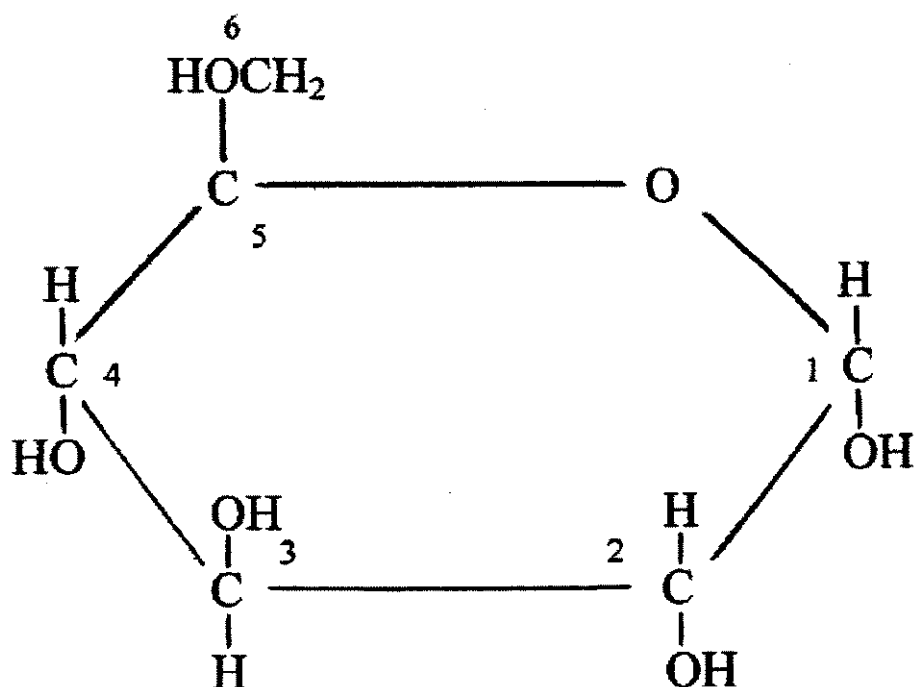
2.3 Amidos derivatizados: oxidados

Entre os amidos derivatizados se incluem aqueles nos quais a estrutura química da unidade glicopiranosil do amido foi alterada. Estes amidos podem ser obtidos por oxidação, esterificação e eterificação de amidos nativos (Rutenberg & Solarek, 1984).

A oxidação de amidos implica na transformação dos grupos hidroxila, localizados nos carbonos C-6, C-3, C-2 e C-4 (grupo terminal não redutor), da unidade glicopiranosil a grupos carboxila, cetona ou aldeído, e dos grupos aldeído (C-1) terminais redutores do amido em grupos carboxila. Geralmente, os grupos aldeído (C-1) são mais rapidamente oxidados que os grupos hidroxila. Devido a pouca quantidade de grupos terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) em relação aos grupos hidroxila dos carbonos C-6, C-3 e C-2, a oxidação destes últimos, muito provavelmente, desempenham um papel importante na determinação das propriedades dos amidos oxidados (Wurzburg, 1986).

Na **Figura 1** é apresentada a estrutura química da unidade glicopiranosil segundo a projeção de Haworth.

Dependendo do agente oxidante e das condições da reação podem preferencialmente ser introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona. Em condições ótimas de reação o hipoclorito de sódio introduz principalmente grupos carboxila (Hullinger, 1964; Radley, 1976; Rutenberg & Solarek, 1984; Boruch, 1985; Wurzburg, 1986), a água de bromo introduz principalmente grupos cetonas (Ziderman & Bel-Ayche, 1973; Torneport et al., 1990), enquanto que o ácido periódico ou periodatos introduzem exclusivamente grupos aldeídos (Guthrie, 1961; Mehltreler, 1967; Radley, 1976; Rutenberg & Solarek, 1984; Wurzburg, 1986). Entre os agentes oxidantes, o hipoclorito de sódio e o ácido periódico ou periodatos são os mais usados pela indústria.



Fonte: Mayes (1994).

Figura 1. Estrutura química da α -D-Glicose segundo projeção de Haworth.

O ácido periódico ou os periodatos introduzem no amido exclusivamente grupos aldeídos, oxidando quase que especificamente os grupos hidroxila dos carbonos 2 e 3 da unidade glicopiranosil dos amidos, com simultânea quebra da ligação carbono-carbono, introduzindo dois grupos aldeídos na unidade glicopiranosil (Mehlretter, 1967; Wurzburg, 1986). Uma pequena quantidade do ácido periódico ou do periodato é consumida na oxidação dos grupos terminais redutores e não redutores do amido (Mehlrette, 1964). Por conveniência estes amidos são chamados de amidos dialdeídos.

Em grande escala, a oxidação do amido com o ácido periódico ou periodato é feita em meio ácido (pH 1,2 a 1,6) a temperaturas de 32 a 38°C por 3 horas usando-se uma

proporção molar de ácido periódico/amido de 1,1. Nestas condições a oxidação é muito alta, atingindo-se um grau de 90% (90 unidades dialdeído por 100 unidades glicopiranosil) na primeira hora e de 95% na terceira hora. Um grau 90% de oxidação é representativo dos amidos dialdeídos comercializados (Mehltrerte, 1967).

A oxidação acontece na superfície e na região amorfa do grânulo de amido causando quebra gradual da região cristalina. Com o incremento da oxidação observa-se diminuição na birrefringência do grânulo de amido, sendo que os amidos com 80 a 100% de oxidação não apresentam a birrefringência. Para um nível de oxidação de 20%, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima do qual observa-se diminuição da cristalinidade, tornando-se totalmente amorfo acima de 80% de oxidação (Guthrie, 1961).

2.3.1 Uso da luz ultravioleta na obtenção de amidos derivatizados/oxidados

Harmon et al. (1971) estudaram a oxidação do amido de milho pelo peróxido de hidrogênio, quando irradiado com luz ultravioleta (lâmpada UV de 450 W) por 5 horas a temperatura ambiente. Durante o processo de irradiação, a dispersão aquosa do amido foi submetida a um fluxo contínuo de ar. O amido oxidado, na presença da luz UV, apresentou 3,56 e 1,8 grupos aldeídos e carboxilas, respectivamente por cada 100 unidades glicopiranosil (AGU) enquanto na ausência da luz UV foram introduzidos apenas 0,324 grupos aldeídos /100 AGU.

Em estudo sobre algumas variáveis do processo de oxidação do amido de milho com peróxido de hidrogênio, catalisado pela luz UV, Harmon et al. (1972) determinaram que uma maior quantidade de grupos carbonila e carboxila foram introduzidos em pH ácido (pH 3). Com o aumento do pH (5, 7 e 9) observou-se decréscimo progressivo dos grupos carbonila e carboxila. Apesar disso, os grupos carbonila estiveram presentes em maior proporção, variando de 2,08 a 1,38 para cada grupo carboxila. Segundo esses autores, o ar

aparentemente não afetou o grau de oxidação, enquanto que o oxigênio aumentou a extensão da oxidação.

A luz UV tem sido usada na obtenção de amidos copolímeros inseridos, que são amidos preparados pela geração de radicais livres os quais reagem com monômeros polimerizáveis do tipo vinil ou acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$) (Fanta & Doane, 1986).

Merlin & Fouassier (1981) através de estudos de ressonância de spin eletrônico mostraram que a irradiação com luz UV do amido, na ausência ou na presença de fotossensibilizadores, resultou na cisão do amido e na formação de radicais livres, os quais subsequenteiramente podem reagir com monômeros polimerizáveis.

Plata-Olviedo (1998) verificou que a secagem do amido fermentado de mandioca através da utilização de luz ultravioleta desenvolvia a propriedade de expansão, havendo a necessidade da presença de ácidos orgânicos. Porém, após a secagem, a retirada destes não mostrou efeito significativo. Observou também que em pH neutro a expansão diminui, podendo ser recuperada se o pH retornar a 3,8. Através de reações com bissulfito de sódio o referido autor sugere que existem grupos aldeídos relacionados a modificação do amido que ocorre durante a secagem solar.

2.3.2 Oxidação com hipoclorito de sódio

A oxidação de amido por hipoclorito é uma das mais usadas reações desenvolvidas para modificação do amido. As primeiras citações desta reação parece ser uma patente feita por Samuel Hall em 1821, descrito "An improvement in the Manufacture of Starch" (Scalet & Sowel, 1967).

A oxidação com hipoclorito de sódio é feita em meio alcalino, introduzindo no amido, preferencialmente, grupos carboxilas e uma pequena quantidade de grupos carbonila. A oxidação acontece aleatoriamente nos grupos terminais redutor (C-1) e não redutor (C-2) e nos grupos hidroxila dos carbonos C-2, C-3 e C-6, no entanto o ataque se

localiza nas hidroxilas dos carbonos C-2 e C-3, rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de grupos aldeídos intermediários em ambos os carbonos, os quais imediatamente são oxidados a grupos carboxila, resultando em amidos 2,3 dicarboxilas (Radley, 1976b; Wurzburg, 1986).

No processo ocorre a depolimerização pela oxidação da ligação glicosídica ou pela degradação alcalina dos grupos carbonilas intermediários (Hullinger, 1964). A oxidação e a depolimerização dependem da intensidade do tratamento. Em geral com o aumento da concentração de hipoclorito observa-se diminuição do número médio do grau de polimerização (Nieuwenhuizen et al., 1985; Floor et al., 1989; Chung & Seib, 1991), do número médio do peso molecular (Ali & Kempf, 1986; Floor et al., 1989), da viscosidade intrínseca e inerente (Wurzburg, 1986; Chung & Seib, 1991), da temperatura de gelatinização (Boruch, 1985), do teor de amilose determinado através da complexação com o iodo (Fischer & Piller, 1978; Boruch, 1985) e aumento dos grupos carboxila e carbonila (Patel et al., 1973; Boruch, 1985; Wurzburg, 1986; Chung & Seib, 1991; Han & Ahn, 1997; Forsel et al., 1995).

Os amidos oxidados com hipoclorito são produzidos pelo tratamento de uma suspensão de grânulos de amido com uma solução alcalina de hipoclorito de sódio. Depois do final da reação a suspensão é neutralizada com ácido, e o amido é lavado para remoção de sais e então seco. As propriedades do amido oxidado são relatadas para o grau de oxidação e tipo de tratamento e estas mudanças são determinadas pelas condições da reação. Entre as variáveis que interferem na reação temos temperatura, pH, concentração de hipoclorito e de amido, impurezas orgânicas e inorgânicas e reações pelos produtos. Outras variáveis na reação podem ser importantes. Entre elas está a redução no pH durante a oxidação sendo necessário a compensação para não afetar o curso da oxidação. A reação é influenciada pela temperatura, pois é exotérmica. Alguns meios de dissipação do calor envolvidos são obrigatórios, não somente para o controle da oxidação, mas também para a proteção da formação de compostos indejáveis da decomposição do hipoclorito. Com a ação da oxidação ao acaso, algumas das moléculas juntamente com grânulos são atacados excessivamente, são degradados e dissolvidos (Scalet & Sowel, 1967).

Wei; Cook & Kirk (1985) relataram que o cloro gasoso é utilizado para tratamento de farinhas com o objetivo de melhorar suas características de panificação, tendo ação sobre todos os constituintes do produto.

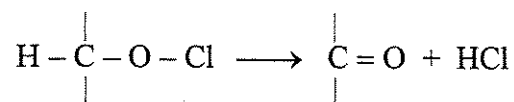
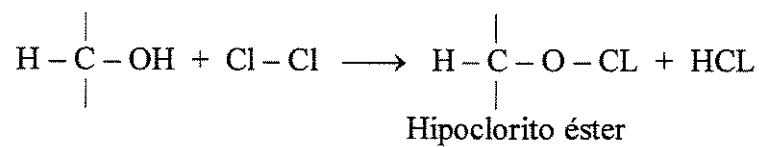
A característica mais perceptível do amido oxidado com hipoclorito é a brancura, onde dentro de certos limites, a descoloração é diretamente proporcional ao grau de oxidação. Os amidos oxidados, em geral, são muito sensíveis ao calor, devendo ser secos a baixas temperaturas para evitar o escurecimento por caramelização (Patel et al., 1973; Scalet & Sowel, 1967).

A oxidação com hipoclorito não causa mudanças na birrefringência e no difractograma de raio-x, sugerindo que a oxidação acontece principalmente na região amorfa do grânulo de amido (Radley, 1976; Rutenberg & Solarek, 1984). Por outro lado, observações em microscópio ótico indicaram que a oxidação acontece na superfície e no interior do grânulo de amido (Rutenberg & Solarek, 1984). Já Scalet & Sowel, (1967) relatam que os grânulos de amido oxidado parecem aqueles do amido não tratado.

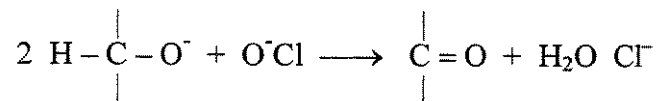
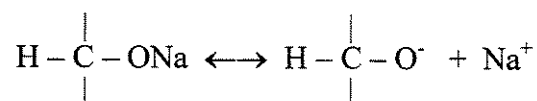
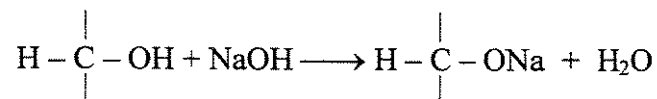
Com a introdução de grupos carboxilas o grânulo de amido fica carregado negativamente, absorvendo seletivamente corantes com cargas positivas, enquanto o amido nativo não apresenta essa propriedade. O amido oxidado com hipoclorito, ao absorver o azul de metileno (corante catiônico) desenvolve uma coloração azul a qual não é removida por lavagem com água. A intensidade da coloração está relacionada com a eletronegatividade e portanto com o nível da oxidação. No entanto, esta prova não é exclusiva dos amidos oxidados com hipoclorito. A coloração azul, também, é apresentada por amidos derivatizados ou nativos (batata) que contenham grupos aniônicos (Schoch & Maywald, 1956; Radley, 1976; Rutenberg & Solarek, 1984; Wurzburg, 1986).

Patel et al. (1973) estudando a oxidação de amido com hipoclorito de sódio observaram que a reação ocorre com carboidratos simples ou poliméricos, sendo mais intensa em pH neutro, ocorrendo um decréscimo na taxa de oxidação proporcional ao afastamento dos valores de pH para os extremos. Afirmam que os grupos hidroxilas do amido são os grupos que participam da reação e demonstraram esquematicamente como ocorre esta reação conforme pode ser observado na **Figura 2**.

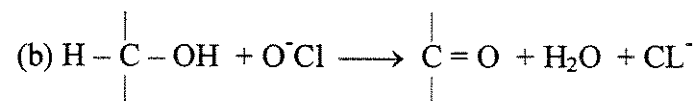
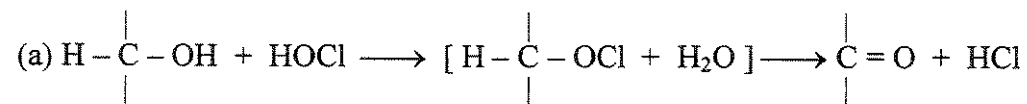
Meio ácido



Meio alcalino



Meio neutro



Fonte: Patel et al. (1973).

Figura 2. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com cloro e seus compostos.

Ingle & Whistler (1964) verificaram que a oxidação por cloro é despolimerizante, atacando as ligações glicosídicas podendo também afetar a estrutura das unidades de glicose nos carbonos C-2 e C-3 originando grupos carboxílicos e carbonilas. Os autores oxidaram amido de trigo com cloro gasoso e observaram um aumento na solubilidade do amido, bem como, uma diminuição da viscosidade da pasta, além da formação de vários compostos secundários como o ácido D-glucônico (em maior quantidade), D-glucorônico, oxálico e dióxido de carbono.

Konoo et al. (1996) oxidaram amido de mandioca com hipoclorito de sódio em pH 10. Verificaram que o mesmo apresentou propriedades emulsificantes, sendo estas dependentes do grau de oxidação do amido e seriam decorrentes da repulsão eletrostática dos grupos carboxil formados nas cadeias do amido oxidado.

Han & Ahn (1997) estudaram os efeitos do hipoclorito de sódio no mecanismo de oxidação de amido de milho coreano. Utilizaram concentrações de 0,75 e 4,5% de cloro ativo/g de amido, temperaturas de 4; 25 e 35 graus centígrados e pHs de 4,5; 7,0 e 10,5. Verificaram que a velocidade de oxidação foi dependente da concentração do hipoclorito, do pH e da temperatura de oxidação. A reação foi seguida de cinética de primeira ou segunda ordem, dependendo da concentração do NaOCl. Em uma concentração de 0,75 a 3,0% de cloro ativo/g de amido, a reação foi de primeira ordem, com concentrações de 3,75 a 4,5 de cloro ativo/g de amido, a reação foi de segunda ordem. Na reação de primeira ordem a velocidade aumenta com aumento da concentração de NaOCl. A velocidade da oxidação do amido foi aumentada com a elevação da temperatura e com pH 7,0, ocorrendo um decréscimo com o aumento da acidez ou da alcalinidade.

Para amidos com alta amilose é necessário uma oxidação maior para obter uma dispersão estável em relação ao amido normal, sendo que o peróxido de hidrogênio introduz mais grupos carbonilas no amido do que o tratamento com hipoclorito (Parovouri et al.,1995). Amidos de tubérculos são mais reativos do que amidos de cereais para modificações químicas devido a menor estabilidade da cristalinidade do tipo B em relação a cristalinidade dos cereais que é do tipo A (Zobel et al.1988).

Autio et al. (1996) trabalhando com oxidação de amido de cevada com hipoclorito de sódio nas concentrações de 20 e 40g de Cl/Kg de amido, com pH 10 durante 50 minutos de reação verificou que o conteúdo de grupos carbonilas e carboxilas variou conforme a concentração do oxidante. Para concentrações de 20g de Cl/Kg o conteúdo de COOH/100GU foi de 0,65 e o de CHO/100GU igual a 0,56. Para a concentração de 40g Cl/Kg os valores foram de 1,52 e 0,84, respectivamente.

Forssell et al. (1995) oxidou amido de batata, de cevada natural e de cevada desengordurado com hipoclorito de sódio. Soluções com concentrações de cloro ativo de 10; 20 e 40 g de cloro/Kg de amido foram adicionadas a uma dispersão de amido de 40%, em pH 10 durante 80 minutos a temperatura ambiente. Observaram que a quantidade de grupos carboxila formados foi maior no amido de batata do que no de cevada. Já a quantidade de grupos carbonila foi semelhante para todos os amidos e situou-se ao redor de 1,0 CHO/100GU para a concentração de 4%(40g/Kg) de cloro. A quantidade de grupos COOH na concentração de 4% de cloro para amido de cevada, amido de cevada desengordurado e de amido de batata foi de 1,0; 1,6 e 1,7 COOH/GU, respectivamente. No processo de oxidação ocorreu uma redução no conteúdo de amilose e da viscosidade de todos os amidos, porém a queda na viscosidade do amido de batata foi bem mais acentuada em todas as concentrações de cloro. Observaram também que todas as dispersões de amidos oxidados formaram gel após aquecimento, o que não ocorreu com o amido de batata nativo. Sugeriram que a formação de gel do amido de batata oxidado foi em decorrência da diminuição do peso molecular ou da melhor separação da amilose da amilopectina. Para as amostras de cevada, os géis formados de amostras com menor concentração de oxidante foram mais rígidos do que os oriundos de amidos mais oxidados.

Hebeish et al. (1989) estudando a oxidação do amido de milho e de arroz com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio, observaram que o aumento da concentração de hipoclorito de sódio aumentou o conteúdo de carboxilas dos amidos, sendo mais intenso no amido de milho. No entanto, o consumo de cloro foi maior no amido de arroz, indicando assim que o amido não é responsável pelo total consumo de cloro, havendo outros compostos que participam da oxidação. As pastas apresentaram um comportamento não Newtoniano e tixotrópico antes e depois da oxidação. O comportamento tixotrópico se

caracteriza por apresentar diferentes viscosidades quando varia a taxa de cisalhamento. Verificaram também que a viscosidade diminui com o aumento da concentração de hipoclorito.

Boruch (1985) utilizou hipoclorito de sódio na oxidação de amido de batata e observou que os grânulos de amido sofreram danos que consistiram de ruptura no centro e parcial liquefação. Quando a oxidação foi intensa, os danos causados nos grânulos grandes foram visíveis microscopicamente. A estrutura laminar e micelar dos grânulos no processo de oxidação permaneceu intacta. Relatou que a hidrólise das ligações glicosídicas é uma reação que ocorre na superfície do grânulo, ocorrendo uma redução da quantidade de amido e decréscimo da viscosidade. Também verificou que em meio medianamente alcalino não há formação de sistemas dialdeídos nas moléculas de amido e toda avaliação da oxidação pode ser resultado de grupos carboxila situados nos carbonos anômeros dos elementos glicosídicos. Ocorreram mudanças na extensão da estrutura molecular secundária, que permitiram um decréscimo no complexo amilose-iodo, um aumento da resistência do amido oxidado a ação de enzimas sacarificantes e a possibilidade de formar filmes flexíveis e soluções claras.

2.3.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio

A oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas em virtude da complexidade das reações frente as modificações ocorridas no meio e no substrato (Isbell & Fhush, 1987; Floor et al., 1989; Parovuori et al., 1995)

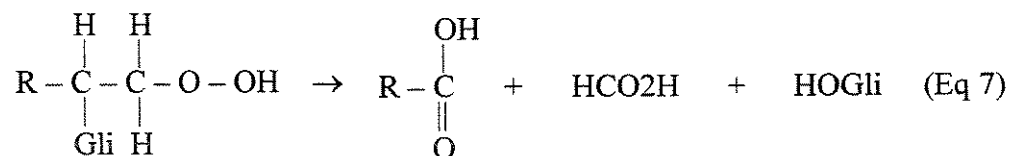
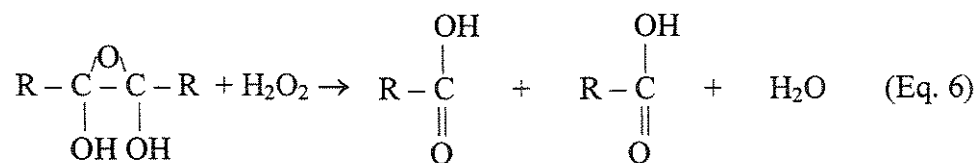
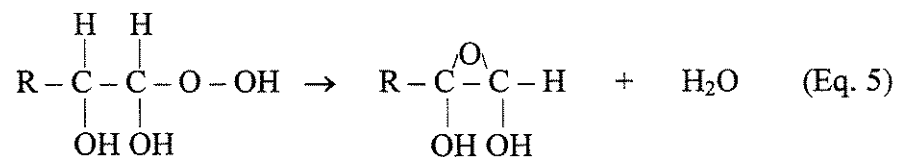
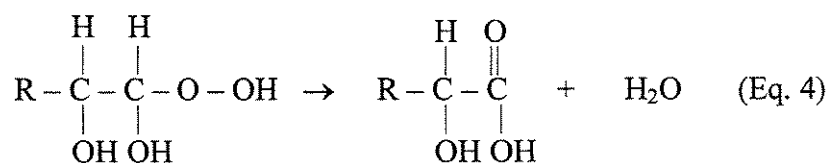
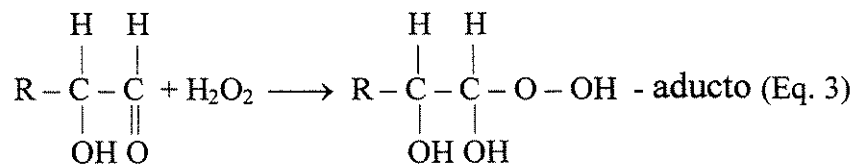
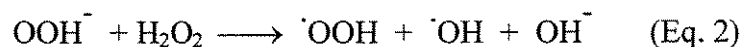
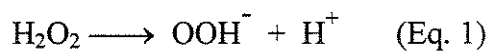
Isbell & Fhush (1987) empregaram peróxido de hidrogênio, peróxido de bário, e peróxido de sódio na oxidação de celobiose, lactose, maltose, melibiose e gentibiose. Observaram que a oxidação gerou uma série de subprodutos dependendo do tipo de substrato. A celobiose, lactose e maltose, fornecem açúcares simples e o ácido D-eritrônico. A melibiose e gentibiose fornecem galactose e glicose, respectivamente, mais o ácido glicônico. Os autores relataram que a reação com peróxido de hidrogênio em meio alcalino

foi a mais eficiente no processo oxidativo, porém, os mecanismos de ação do peróxido de hidrogênio sobre o amido são complexos e variam conforme as condições do meio, do oxidante e do tipo de carboidratos. Em condições ácidas sem a presença de catalizador não ocorre reação, já em meio alcalino carboidratos livres ou potencialmente livres são reativos.

Na **Figura 3** são apresentadas, resumidamente, alguns mecanismos da reação de oxidação de amido com peróxido de hidrogênio.

De maneira geral, ocorre primeiramente a formação do ion hidroperóxido (**Eq.1**) que em reações posteriores reage com o peróxido de hidrogênio, formando o hidroxil radical, hidroxiperóxido radical e anion hidroxil (**Eq. 2**). O ânion também forma aductos com os grupos carbonilas do substrato (**Eq. 3**). No decorrer da reação as pontes O-O são rompidas, e os aductos são decompostos.

Parovuori et al. (1995) oxidou o amido de batata com peróxido de hidrogênio sob diferentes condições de pH, de catalizador e de tempo de reação. Dispersões de 42% de amido foram adicionadas de soluções contendo 0,1% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e agitadas mecanicamente em banho aquecido a 40°C durante 1; 4 e 24 horas. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 2% da solução final. Para as soluções alcalinas o pH foi de 10, e para os tratamentos ácidos foram utilizados os valores de pH atingidos após a adição dos sais. Verificaram que o conteúdo de carboxilas foi maior utilizando o ferro e o cobre como catalizadores. O maior teor de carbonilas e carboxilas foi evidenciado em pH ácido e aumentou com o tempo de reação. O conteúdo de $\text{COOH}/100\text{GU}$ nos meios alcalino e ácido ao final de 1 hora de reação foi de 0,9. Após 4 horas este valor se manteve para o meio alcalino e aumentou para 1,6 no meio ácido. Já o teor de $\text{COH}/100\text{GU}$ em 1 hora de reação foi de 3,0 para o meio alcalino e 6,4 para o ácido. Após 4 horas de reação foi de 7,7 para o alcalino e 6,4 para o meio ácido. O aumento da oxidação proporcionou uma diminuição no peso molecular do amido e géis mais frágeis após o resfriamento. Afirmam também que depolimerização influencia grandemente as propriedades de gelificação do amido de batata. Os amidos nativos e altamente oxidados formaram géis fracos, mas o máximo de gelificação ocorreu em nível intermediário de oxidação.



Fonte: Isbell & Frush (1987).

Figura 3. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio.

Floor et al. (1989) oxidando maltodextrinas e amido com tungstênio e peróxido de hidrogênio verificou que temperaturas baixas prejudicam a oxidação, mas o pH tem maior importância. Valores de pH entre 2,2 a 4,7 apresentaram boa eficiência, o contrário das condições alcalinas que favorecem a decomposição do H_2O_2 provocando uma redução na oxidação.

O estudo da obtenção da propriedade de expansão de amidos oxidados com utilização em produtos panificáveis é bastante recente, e as investigações sobre essa possibilidade são bastante raras.

Demiante et al. (2000) modificaram amido de mandioca com ácidos e oxidantes visando o desenvolvimento da propriedade de expansão pela introdução de grupos carboxilas. Verificaram que todas as amostras oxidadas e tratadas com ácidos após a secagem na estufa apresentaram altos valores de expansão. Amostras somente acidificadas e secas ao sol também mostraram capacidade de expansão, enquanto que as secas artificialmente apresentaram expansão muito pobre. As amostras tratadas com permanganato de potássio (soluções com 0,06N a 0,01N) durante 15 minutos, seguidas de imersão em soluções com 0,79 a 1% (p/p) de ácido láctico durante 30 minutos, drenadas e secas artificialmente apresentaram volume específico dos biscoitos em torno de 17 mL/g. Já quando foi utilizado ácido cítrico os valores situaram-se em torno de 13 mL/g. As amostras tratadas com hipoclorito de sódio (solução com 2,4%) durante 15 minutos e imersas em solução com ácido láctico (0,86% p/p) apresentaram volume específico de 10 mL/g. Quando foi utilizado peróxido de hidrogênio o volume específico dos biscoitos ficou em torno de 10,8 mL/g. As amostras foram dispersas em uma solução contendo 0,05% de $FeSO_4$ 15 minutos, após foram drenadas, e imersas em uma solução contendo 0,86% de ácido láctico e 2 mL de H_2O_2 de concentração 30%. Após 30 minutos as amostras foram recuperadas e secas. Os autores utilizando a espectroscopia FTIR conseguiram prever a expansão do amido por ocasião do fornecimento através da detecção de grupos $COOH$.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

Utilizou-se amido de mandioca fermentado úmido (30 dias de fermentação e 46% de umidade), safra 1999, proveniente da Indústria e Comércio de Polvilho Azedo Universo LTDA localizada no município de Conceição dos Ouros no Estado de Minas Gerais. Este material foi coletado na indústria e acondicionado em sacos plásticos e armazenados sob congelamento a -18°C em freezer comercial.

3.1.2 Equipamentos

Além da vidraria e aparelhos comuns de laboratório foram também utilizados os seguintes equipamentos:

Agitador horizontal de tubos de ensaio, marca Brabender; analisador de textura TA.XT2 (Texture Analyser) com capacidade para 25 Kg e programa XTRA Dimension, marca STABLE MICRO SYSTEMS, Haslemere, Surrey, England; Analisador de viscosidade RVA (Rapid Visco Analyser), modelo 4D com programa Termocline for Windows, versão 1.10 (Newport Científic Pty Ltd, 1996); balança analítica marca METLER TOLEDO, modelo AB204, capacidade de 210g; balança para determinação de umidade por infravermelho AND (Digital moisture balance), modelo AD-4714; banho Dubnoff marca FANEM, modelo 144, com agitação horizontal; batedeira planetária marca

ARNO; bomba de vácuo para laboratório, marca TECNAL; multiprocessador marca ARNO; centrífuga marca FANEM, modelo FR22, com rotação de 0 a 6000 rpm (0-6963g); estufas com circulação forçada de ar, marca FANEM, modelos 320/2 e 330; forno elétrico marca LAYI; freezer vertical marca PROSDÓCIMO; potenciômetro digital marca DIGIMED, modelo DM20, com compensador de temperatura DMF-N1; shaker marca MARCONI (incubadora com agitação), modelo Indic 50 (20 a 100°C);

3.2 Métodos experimentais

3.2.1 Testes preliminares

Visando testar a hipótese de que a oxidação é uma das reações importantes que participam no processo de expansão do amido de mandioca fermentado e também determinar quais as principais variáveis que interferem no processo, realizou-se testes preliminares, utilizando dois oxidantes: o hipoclorito de sódio (NaOCl) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ambos testados isoladamente, com concentrações de 1% de cloro ativo e de peróxido de hidrogênio, sobre o peso de amido (b.s.) visando promover uma pequena modificação semelhante à produzida pela luz solar. Os valores de pH escolhidos foram de 3,50 e 7,00, estudando-se o comportamento da oxidação no meio ácido e neutro. A temperatura da reação foi de 30°C, tendo como base trabalhos de Ali & Kempf (1986) e Hebeish et al. (1989) que oxidaram amido com hipoclorito a 38°C e 25°C, respectivamente. As amostras foram retiradas aos 30, 60 e 120 minutos, para avaliar o desenvolvimento da oxidação e seus efeitos na expansão no decorrer do tempo.

Para os tratamentos com peróxido de hidrogênio foi utilizado 0,04g de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)/100g de amido (b.s.).

Foram testados os amidos de mandioca fermentados contendo ou não a fração solúvel em água, conforme apresentado na **Figura 4**. O amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água foi denominado de “**amido DFS**”. Após o período estipulado de tratamento, as amostras foram retiradas e realizou-se a lavagem do amido com água destilada, promovendo o término da reação e a retirada de resíduos de reagentes. A seguir, o amido oxidado foi seco em estufa a temperatura de $42^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até atingir aproximadamente 12% de umidade. A utilização de temperatura moderada de secagem visou evitar o escurecimento do amido oxidado quando da aplicação de temperaturas de secagem elevadas (Patel et.al., 1973) e garantir que a gelatinização não ocorresse.

Observou-se que foi possível obter expansão com a utilização dos dois oxidantes e que a fração solúvel em água interferiu na expansão do amido pelo teste do biscoito.

A partir dos resultados dos testes preliminares, foi delineado o trabalho experimental visando a avaliação das condições das reações de oxidação: concentração de oxidante, pH, temperatura e tempo. Tendo em vista que a fração solúvel em água tinha influência na expansão, optou-se pela utilização do amido desprovido da fração solúvel em água (DFS), evitando-se assim, influência dessa fração na reação. Esse estudo foi feito através da Metodologia de Superfície de Resposta.

3.2.1.1 Retirada da fração solúvel em água

A retirada da fração solúvel em água foi realizada dispersando 216g (b.s.) de amido fermentado úmido em 500 mL de água destilada com agitação constante durante 10 min. Após, o amido foi filtrado em funil de Buchener com papel filtro de média porosidade. A operação foi realizada duas vezes, sendo que na última filtragem, após toda a água ter sido retirada, realizou-se a lavagem acrescentando-se 800 mL de água.

Adotou-se como controle da eficiência da operação de retirada da fração solúvel valores de acidez titulável inferiores a 0,9 meq de NaOH/100g de amido (b.s.) e o teor de cinzas inferior a 0,01% (b.s.). Para o amido fermentado de mandioca sem a retirada da fração solúvel, a acidez titulável foi de 9,55 meq de NaOH/100g de amido (b.s.) e o teor de cinzas de 0,18% (b.s.). As duas frações correspondentes ao filtrado das dispersões (1000 mL) foram armazenadas em balões volumétricos, para posterior reposição nos amidos oxidados. A água resultante da lavagem do amido (800 mL) foi descartada.

3.2.1.2 Execução da reação e controles

O amido de mandioca fermentado integral úmido ou desprovido da fração solúvel em água foi tratado com os oxidantes em um reator confeccionado a partir de um bequer de vidro com capacidade de 2.000 mL colocado dentro de um recipiente metálico e envolto por água até a metade de sua parede. A este reator foi acoplado um agitador magnético com controle de velocidade, um termômetro de mercúrio, um potenciômetro digital com compensador de temperatura e buretas para aplicação dos reagentes. O aquecimento foi realizado utilizando-se uma chapa elétrica com controle de temperatura. O amido fermentado úmido 200g (b.s), foi disperso em 500 mL de água destilada para o hipoclorito e 300 mL para o peróxido de hidrogênio, aquecido a temperatura adequada e adicionado dos oxidantes com controle simultâneo do pH. A aplicação dos reagentes foi executada em um (1) minuto, ajustando-se o pH com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

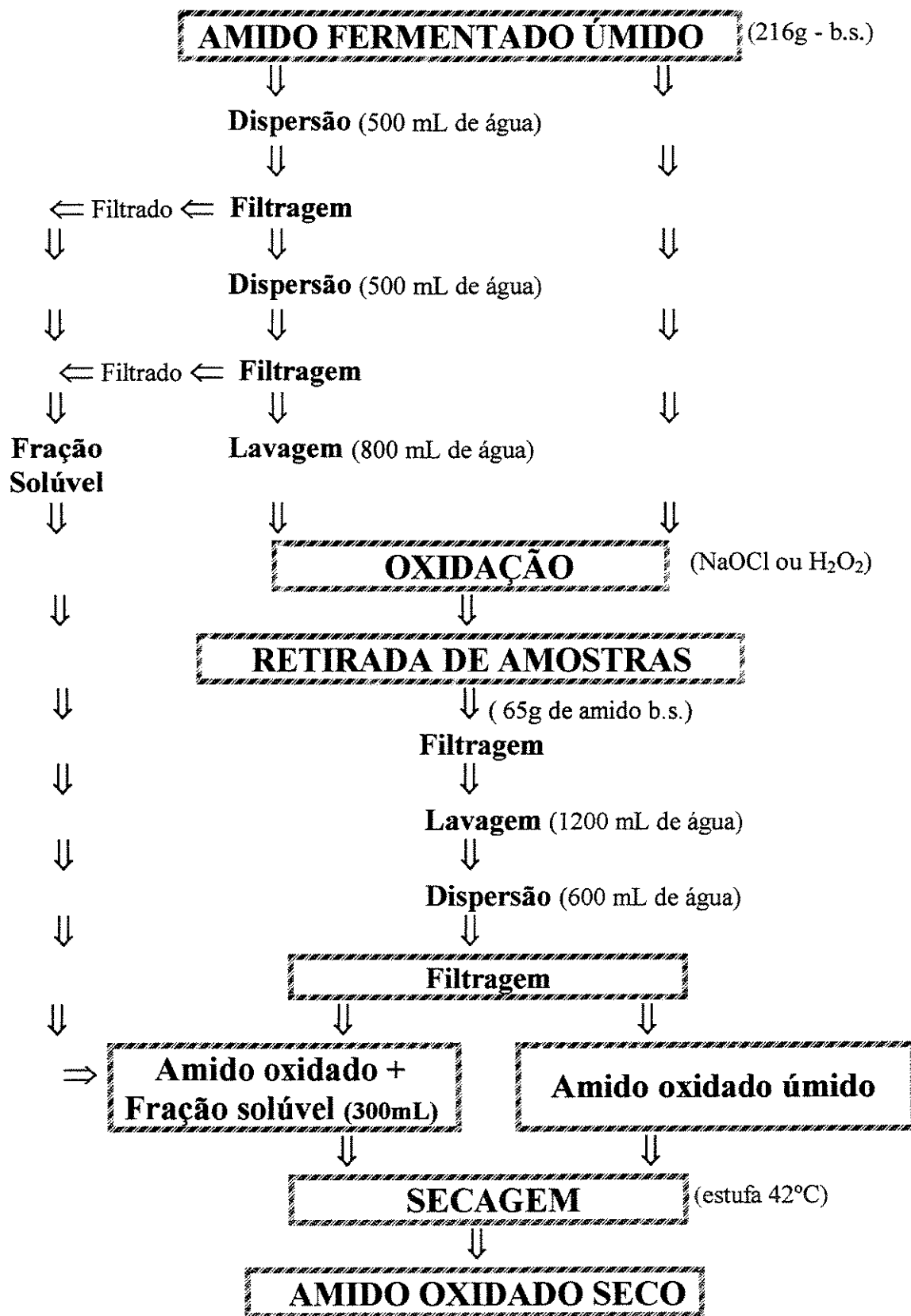


Figura 4. Fluxograma da obtenção das amostras dos amidos oxidados quimicamente.

3.2.1.3 Processamento das amostras tratadas com oxidantes

Após atingidos os tempos pré-estabelecidos de reação, as amostras de amido de aproximadamente 65g (b.s.) foram retiradas do reator, filtradas em papel filtro de média porosidade em funil de Buchener, lavadas com 1.200 mL de água destilada, dispersas novamente em 600 mL de água destilada e filtradas novamente.

O amido oxidado, filtrado e lavado adicionado ou não da fração solúvel em água (**Fig 4**), foi colocado em bandejas plásticas e seco em estufa com circulação forçada de ar a $42^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até atingir a umidade de aproximadamente 12%, o que ocorreu em torno de 12 horas de secagem. A quantidade de fração solúvel adicionada foi proporcional a quantidade de amido tratado do qual ela foi retirada (1000mL/216g de amido - b.s).

3.2.2 Delineamentos experimentais

O presente trabalho foi dividido nos seguintes estudos:

- ◆ Oxidação do amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio.
- ◆ Efeito da fração solúvel em água sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar e sobre o amido oxidado quimicamente na secagem artificial
- ◆ Efeito dos ácidos orgânicos sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar.

3.2.2.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio

Este estudo foi realizado em duas etapas. A primeira caracterizou-se pelo estudo da reação de oxidação do amido de mandioca fermentado desprovido de sua fração solúvel em água com hipoclorito de sódio, visando determinar quais as condições mais adequadas de concentração do reagente, pH, temperatura e tempo de reação no desenvolvimento da propriedade de expansão, bem como, verificar as modificações sofridas pelo amido. A segunda etapa constituiu-se da aplicação de conhecimentos adquiridos anteriormente na oxidação do amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel em água.

3.2.2.1.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, com hipoclorito de sódio

Foi realizado um experimento fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais para investigar o efeito da concentração de Cl ativo na forma de hipoclorito de sódio (C), do pH (F) e da temperatura (T) ao longo de três intervalos de tempo no processo de oxidação do amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água. Os níveis das variáveis independentes e o planejamento completo são apresentados nas **Tabelas 1 e 2**, sendo os tempos de reação estudados de 10, 30 e 50 minutos.

Os níveis das variáveis reais foram definidos através dos testes preliminares mencionados no **item 3.2.1**, estipulando-se como ponto central para a concentração de oxidante e a temperatura, valores próximos aos testados preliminarmente (concentração de 1% e temperatura de 30°C).

Tabela 1. Níveis das variáveis concentração de cloro ativo na forma de hipoclorito de sódio (C), pH (F) e temperatura da reação (T) do fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais

Variáveis	Níveis				
	$-\infty$	-1	0	+1	$+\infty$
C (% Cl ativo/g amido-b.s.)	0,16	0,50	1,00	1,50	1,84
pH	2,50	3,60	5,20	6,80	7,90
T (°C)	20,0	25,0	32,5	40,0	45,0

Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais, onde C é a concentração, em percentagem, de cloro ativo na forma de hipoclorito de sódio/g amido (b.s.), F é o pH e T é a temperatura da reação

Tratamentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	C	F	T
1 H	-1	-1	-1	0,50	3,60	25,0
2 H	+1	-1	-1	1,50	3,60	25,0
3 H	-1	+1	-1	0,50	6,80	25,0
4 H	+1	+1	-1	1,50	6,80	25,0
5 H	-1	-1	+1	0,50	3,60	40,0
6 H	+1	-1	+1	1,50	3,60	40,0
7 H	-1	+1	+1	0,50	6,80	40,0
8 H	+1	+1	+1	1,50	6,80	40,0
9 H	0	0	0	1,00	5,20	32,5
10 H	0	0	0	1,00	5,20	32,5
11 H	0	0	0	1,00	5,20	32,5
12 H	-1,68	0	0	0,16	5,20	32,5
13 H	+1,68	0	0	1,84	5,20	32,5
14 H	0	-1,68	0	1,00	2,50	32,5
15 H	0	+1,68	0	1,00	7,90	32,5
16 H	0	0	-1,68	1,00	5,20	20,0
17 H	0	0	+1,68	1,00	5,20	45,0

O ponto central para o pH correspondeu a valores próximos à média dos pHs testados (3,5 e 7,00). Foram avaliados o conteúdo de carbonila e carboxila, o volume específico, a dureza e a aparência da crosta do biscoito, a viscosidade máxima, mínima e final da pasta e a dureza do gel.

O amido de mandioca fermentado seco ao sol durante 8 horas (das 9 às 17 horas) em bandejas plásticas com camadas de no máximo 0,5 mm de espessura foi utilizado como padrão.

3.2.2.1.2 Oxidação do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, com hipoclorito de sódio

No experimento da oxidação do amido de mandioca fermentado sem a fração solúvel com hipoclorito de sódio (**item 3.2.2.1.1**) verificou-se que os fatores que proporcionaram os melhores resultados no teste do biscoito foram o pH de 3,60, a temperatura de 40°C e a concentração de 0,5 % de cloro ativo/100 g de amido (b.s.) aos 30 minutos. Para testar o efeito da concentração e do tempo sobre o amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel foram aplicadas concentrações de cloro ativo de 0,5; 1,00 e 1,50% na forma de hipoclorito de sódio e retiradas amostras aos 10, 30 e 50 minutos de reação. O processamento das amostras ocorreu conforme descrito nos **itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3**, respectivamente.

Os tratamentos foram realizados em triplicata, sendo submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,10$), avaliando-se o volume do biscoito e as características viscoamilográficas.

3.2.2.2 Oxidação do amido de mandioca fermentado com peróxido de hidrogênio

Este estudo foi realizado em duas etapas. A primeira caracterizou-se pelo estudo da reação de oxidação do amido de mandioca fermentado desprovido de sua fração solúvel em água com peróxido de hidrogênio, visando determinar quais as condições mais adequadas de concentração do reagente, pH, temperatura e tempo de reação no desenvolvimento da propriedade de expansão, bem como, verificar as modificações sofridas pelo amido. A segunda etapa constituiu-se da aplicação de conhecimentos adquiridos anteriormente na oxidação do amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel em água.

3.2.2.2.1 Oxidação do amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, com peróxido de hidrogênio

Foi realizado um experimento fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais para investigar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio (C), do pH (F) e da temperatura (T) ao longo de três intervalos de tempo no processo de oxidação do amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água. Os níveis das variáveis e o planejamento completo são apresentados nas **Tabelas 3 e 4** sendo os tempos de reação estudados de 10, 30 e 50 minutos.

Os níveis das variáveis reais foram definidos através dos testes preliminares mencionados no **item 3.2.1**, estipulando-se como ponto central para temperatura, valores próximos aos testados preliminarmente (30°C). Para a concentração de peróxido de hidrogênio, o ponto central foi superior ao testado, passando de 1,0 para 1,5%, o que possibilitou um estudo da concentração em limites mais amplos.

Tabela 3. Níveis das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio (C), pH (F) e temperatura da reação (T) do fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais

Variáveis	Níveis				
	$-\infty$	-1	0	+1	$+\infty$
C (% H_2O_2 /g amido-b.s.)	0,12	0,7	1,50	2,30	2,89
pH	1,64	3,00	5,00	7,00	8,36
T ($^{\circ}C$)	20,0	25,0	32,5	40,0	45,0

Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 onde C é a concentração, em percentagem, de peróxido de hidrogênio/g amido (b.s.), F é o pH da reação e T é a temperatura da reação

Tratamentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	C	F	T
1 P	-1	-1	-1	0,70	3,00	25,0
2 P	+1	-1	-1	2,30	3,00	25,0
3 P	-1	+1	-1	0,70	7,00	25,0
4 P	+1	+1	-1	2,30	7,00	25,0
5 P	-1	-1	+1	0,70	3,00	40,0
6 P	+1	-1	+1	2,30	3,00	40,0
7 P	-1	+1	+1	0,70	7,00	40,0
8 P	+1	+1	+1	2,30	7,00	40,0
9 P	0	0	0	1,50	5,00	32,5
10 P	0	0	0	1,50	5,00	32,5
11 P	0	0	0	1,50	5,00	32,5
12 P	-1,68	0	0	0,12	5,00	32,5
13 P	+1,68	0	0	2,89	5,00	32,5
14 P	0	-1,68	0	1,50	1,64	32,5
15 P	0	+1,68	0	1,50	8,36	32,5
16 P	0	0	-1,68	1,50	5,00	20,0
17 P	0	0	+1,68	1,50	5,00	45,0

O ponto central para o pH correspondeu a valores próximos à média dos pHs testados (3,5 e 7,00). Foram avaliados o conteúdo de carbonila e carboxila, o volume específico, a dureza e a aparência da crosta do biscoito, a viscosidade máxima, mínima e final da pasta e a dureza do gel.

O amido de mandioca fermentado seco ao sol durante 8 horas (das 9 às 17 horas) em bandejas plásticas com camadas de no máximo 0,5 mm de espessura foi utilizado como padrão.

3.2.2.2.2 Oxidação do amido fermentado de mandioca, contendo a fração solúvel em água, com peróxido de hidrogênio

No experimento da oxidação do amido de mandioca fermentado sem a fração solúvel com peróxido de hidrogênio (**item 3.2.2.2.1**) verificou-se que os fatores que proporcionaram os melhores resultados no teste do biscoito foram o pH de 5,00, a temperatura de 32,5°C e a concentração de 1,5 % de peróxido de hidrogênio/100 g de amido (b.s.) aos 50 minutos. Para testar o efeito da concentração e do tempo sobre o amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel foram aplicadas concentrações de peróxido de hidrogênio de 0,7; 1,5 e 2,30% na forma de hipoclorito de sódio e retiradas amostras aos 10, 30 e 50 minutos de reação. O processamento das amostras ocorreu conforme descrito nos **itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3**, respectivamente.

Os tratamentos foram realizados em triplicata, sendo submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,10$), avaliado-se o volume do biscoito e as características viscoamilográficas.

3.2.2.3 Efeito da fração solúvel em água sobre o amido de mandioca fermentado, na secagem solar e sobre o amido oxidado quimicamente, na secagem artificial

Em decorrência da constatação de que a reação de oxidação era influenciada pela fração solúvel em água do amido de mandioca fermentado (**item 3.2.1**), este estudo teve por objetivo verificar o efeito desta fração do amido no desenvolvimento da propriedade de expansão e nas características dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio secos em estufa e no amido de mandioca fermentado normal (sem oxidação) seco ao sol. Avaliou-se também se a redução de pH sem a adição da fração solúvel e de ácidos orgânicos interferia na expansão, tanto para amidos fermentados oxidados quimicamente e secos em estufa, quanto para o amido fermentado seco ao sol.

Para a secagem solar amostras com 100g (b.s.) de amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel (DFS), amostras de amido DFS com ajuste do pH para 3,5 com HCl e de amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel (padrão) foram colocadas em bandejas plásticas e expostas ao sol durante 8 horas.

A extração da fração solúvel em água do amido de mandioca fermentado foi executada conforme descrito no **item 3.2.1.1**.

Na oxidação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio as condições adotadas foram aquelas que forneceram os melhores resultados tanto para volume específico como para crosta e interior dos biscoitos nos estudos relatados nos **itens 3.2.2.1.1 e 3.2.2.2.1**, respectivamente, sendo apresentadas na **Tabela 5**.

Os procedimentos para oxidação das amostras de amido foram realizados como descrito nos **itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3**.

Tabela 5. Condições de oxidação do amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco artificialmente

Oxidante	Concentração(%)	pH	Temperatura (°C)	Tempo (min)
NaOCl	0,50 (Cl ativo)	3,60	40,0	30
H ₂ O ₂	1,50 (H ₂ O ₂)	5,00	32,5	50

As amostras oxidadas com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio (100 g – b.s.) foram submetidas a três condições para a realização da secagem artificial: amostras oxidadas sem reposição da fração solúvel; amostras oxidadas sem reposição da fração solúvel com ajuste de pH para 3,5 com HCl e amostras oxidadas adicionadas da fração solúvel em água retirada no início do processo (500 mL/100g de amido – b.s.), conforme descrito no **item 3.2.1.1**. Para as amostras oxidadas que não tiveram a reposição da fração solúvel, foi adicionado 500 mL de água para uniformizar o tempo de secagem. As amostras oxidadas foram colocadas em bandejas plásticas e secas em estufa com circulação forçada de ar a 42°C ± 2°C até atingir a umidade de aproximadamente 12%, o que ocorreu em torno de 12 horas de secagem.

Foram avaliados para o amido o conteúdo de carbonilas e carboxilas, pH, acidez, proteína, cinzas, dureza do gel, volume e dureza dos biscoitos, índice de solubilidade e características viscoamilográficas. Para fração solúvel foram avaliados o pH, acidez total, proteína e resíduo mineral fixo.

Os tratamentos foram realizados em triplicata, sendo submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,10$).

3.2.2.4 Efeito dos ácidos orgânicos sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar

Neste estudo visou-se avaliar o efeito dos ácidos orgânicos mais abundantes produzidos durante a fermentação no desenvolvimento da propriedade de expansão e nas características do amido de mandioca fermentado por ocasião da secagem solar.

O amido de mandioca submetido ao processo de fermentação foi desprovido da fração solúvel em água como descrito no item 3.2.1.1. Amostras de 100g (b.s.) deste amido foram adicionadas de soluções contendo diferentes proporções dos ácidos láctico, butírico, acético e/ou propiônico, de forma que a umidade das amostras a serem secas ficassem em torno de 50%. As concentrações desses ácidos foram aquelas citadas por Cereda & Bossani (1985) ou aquelas cuja concentração total era igual à encontrada no amido fermentado (9,55 meq). O esquema da aplicação dos ácidos orgânicos é apresentado na **Tabela 5**.

Os tratamentos foram realizados em triplicata, sendo submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,10$). O amido fermentado seco ao sol foi utilizado como padrão.

A secagem das dispersões de amido e ácidos foi conduzida ao sol durante um período de 8 horas, em bandejas plásticas com camadas de amido de no máximo 0,5 mm de espessura. As amostras correspondente ao padrão (polvilho azedo) foram adicionadas de água destilada para atingir um teor de umidade em torno de 50%. Avaliaram-se as características do biscoito, o pH, a acidez titulável e as características viscoamilográficas dos amidos tratados.

Tabela 6. Esquema dos tratamentos de aplicação de ácidos orgânicos no amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água

Tratamentos	Concentração de ácidos orgânicos (meq)			
	Lático	Butírico	Acético	Propiônico
L1	1,22			
B1		1,22		
A1			1,22	
P1				1,22
LB1	0,94	0,28		
LBA1	0,96	0,20	0,07	
LBAP1	0,94	0,19	0,07	0,02
L2	9,55			
B2		9,55		
A2			9,55	
P2				9,55
LB2	7,36	2,19		
LBA2	7,48	1,53	0,52	
LBAP2	7,37	1,51	0,52	0,16
Amido DFS	-	-	-	-

3.3 Métodos analíticos

3.3.1 Avaliação da propriedade de expansão: teste do biscoito

A propriedade de expansão das amostras de amido foi avaliada indiretamente através do teste do biscoito, seguindo basicamente a metodologia descrita por Cereda (1983). As massas para confecções dos biscoitos foram obtidas a partir da seguinte formulação: amido, 100%; gordura vegetal hidrogenada, 25%; sal, 3% e água de 80 a 110%. Para o preparo da massa o amido foi adicionado com 25% da água total e misturado durante um (1) minuto com auxílio de uma batedeira planetária. A seguir, a este amido foi adicionado uma mistura em ebulição, formada pela gordura vegetal hidrogenada, sal e 25% da água total, promovendo-se a mistura durante 3 minutos, com adição simultânea da água restante (50%) no primeiro minuto. Após, a massa foi pesada em porções de $4,0 \pm 0,1$ gramas com um auxílio de um saco plástico, colocadas em forma de alumínio e assadas em forno elétrico a $200^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos.

As características avaliadas foram o volume específico, aparência da crosta e do interior do biscoito.

O volume específico dos biscoitos foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço (Hsieh et al., 1991) e foi expresso em mL/g.

A aparência da crosta foi avaliada subjetivamente, através da cor e do formato. A observação do interior do biscoito foi baseada na aparência do mesmo, em particular a estrutura alveolar.

3.3.2 Determinação de umidade

A umidade foi determinada por dessecação em estufa, a 103°C, até peso constante, segundo método N° 44-15A da AACC (1995).

3.3.3 Determinação de pH e acidez titulável

O pH e a acidez titulável foram determinados segundo o método descrito por Plata-Olviedo (1998). Para determinação do pH e da acidez titulável foram pesados 10 gramas de amostra (b.s.) e dispersas em 100 mL de água destilada. A dispersão de amido foi agitada durante 10 minutos. Após este período, a agitação foi interrompida e imediatamente o pH foi medido com um potenciômetro previamente calibrado. Para a determinação da acidez titulável, com a mesma amostra usada para medir o pH, procedeu-se a titulação da dispersão de amido com NaOH 0,1 N, sob agitação, até pH 8,3. A acidez titulável foi expressa em meq de NaOH/100g de matéria seca.

3.3.4 Determinação do conteúdo de carboxila e carbonila

A determinação de carbonila e carboxila foi realizada segundo o método descrito por Smith (1967).

Para a determinação do conteúdo de carbonila, 2 gramas de amido (b.s.) foram dispersos em 100 mL de água destilada. As dispersões foram aquecidas em banho de água fervente durante 15 minutos até a completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas foram resfriadas a 40°C, ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15 mL de

solução de cloreto de hidroxilamina. A seguir, as amostras foram cobertas com papel alumínio e levadas a banho de água aquecida a 40°C, após quatro horas, procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 M até pH 3,2.

O teor de carbonila foi expresso em quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose (COH/100GU) e calculado através da equação:

$$\% \text{ COH} = \frac{(\text{Vpb} - \text{Vam}) \times F \times 0,028 \times 100}{\text{Peso da amostra (b.s.)}}$$

Onde: Vpb = quantidade de HCl gasto na titulação da prova em branco

Vam = quantidade de HCl gasto na titulação da amostra

F = normalidade do HCl

O preparo da solução de hidroxilamina foi realizado mediante a dissolução de 25 gramas do reagente em água destilada, adicionando-se 100 mL de hidróxido de sódio 0,5 M e completando-se o volume para 500 mL.

Na determinação do conteúdo de carboxila, 5 gramas de amido (b.s.) foram dispersos em 25 mL de ácido clorídrico 0,1 M. Procedeu-se a agitação por 30 minutos, logo em seguida filtrou-se a dispersão em papel de média porosidade. O resíduo foi lavado com água destilada para eliminar o cloro e transferido para um bequer. A seguir, adicionou-se 300 ml de água destilada e aqueceu-se a dispersão em banho de água fervente com agitação contínua por 10 minutos até a completa gelatinização do amido. Com as amostras quentes efetuou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,025 N.

O teor de carboxila foi expresso em quantidade de grupos carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH/100GU) e calculado através da equação:

$$\% \text{ COOH} = \frac{(\text{Vpb} - \text{Vam}) \times F \times 0,045 \times 100}{\text{Peso da amostra (b.s.)}}$$

Onde: V_{pb} = quantidade de NaOH gasto na titulação da prova em branco

V_{am} = quantidade de NaOH gasto na titulação da amostra

F = normalidade do NaOH

3.3.5 Determinação de cinzas

A determinação de cinzas foi realizada conforme o método 08-01 da AACC (1995).

3.3.6 Determinações viscoamilográficas

As características viscoamilográficas foram determinadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA – Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10.

A quantidade de amostra utilizada para os testes foi a mesma indicada para o amido de mandioca nativo, devido a baixa intensidade da modificação dos amidos tratados. Foram pesados aproximadamente 2,5 gramas de amostra, e adicionados de aproximadamente 25 mL de água (foi realizada a correção para 14% de umidade). Para impedir a ação das α -amilases, foram adicionados à amostra 100 μ mol de $AgNO_3$ /g de amido (b.s.) em solução aquosa, conforme indicado por Newport Cientific (1995). O perfil utilizado foi o Standard Analysis 1, cujos parâmetros são apresentados na **Tabela 7**.

As características avaliadas foram :

♦Viscosidade máxima: viscosidade máxima desenvolvida durante o período de aquecimento, expressa em RVU (Unidade de medida viscoamilográfica fornecida pelo Rapid Visco Analyser).

♦Viscosidade mínima à temperatura constante (95°C): é o menor valor da viscosidade, após ter sido atingida a temperatura constante de 95°C, expressa em RVU.

♦Viscosidade final: valor da viscosidade, obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C, expressa em RVU.

Tabela 7. Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas

TEMPO (hora: min: seg)	TIPO (temperatura/velocidade)	VALOR (°C ou rpm)
00:00:00	Temperatura	50
00:00:00	Velocidade	960
00:00:10	Velocidade	160
00:01:00	Temperatura	50
00:04:42	Temperatura	95
00:07:12	Temperatura	95
00:11: 00	Temperatura	50
Final do teste: 00:13:00		

3.3.7 Força do gel

Esta análise foi determinada utilizando o gel formado por ocasião da análise viscoamilográfica, segundo método descrito por Miranda (1998).

O gel foi armazenado em geladeira, na própria cápsula de alumínio da análise viscoamilográfica, coberta com filme plástico e mantida a temperatura de 12°C durante 24 horas. Após este tempo, foram realizadas as leituras de força do gel usando o analisador de

textura TA.XT2. Os resultados foram expressos em gf (grama-força). As condições empregadas neste teste foram as seguintes:

Sonda (probe) cilíndrica de acrílico (P-20, ser.121); medida de força e compressão; velocidade de teste = 3,0 mm/s; força de contato = 5,0; retornando ao início; velocidades de pré e pós-teste = 3,0 mm/s; distância = 10,0 mm.

3.3.8 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

Foram determinados pelo método descrito por Anderson et al. (1969), com pequenas modificações. Amostras de 2,5g dos amidos, em triplicatas foram suspensas em 30 mL de água aquecida à 30°C, em tubos de centrifuga de 50 mL, previamente tarados. Foi realizada agitação intermitente por 30 minutos e centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos. Uma alíquota de 10 mL do sobrenadante líquido foi transferida para placa de Petri de peso conhecido que foi levada a estufa com circulação forçada de ar a 105°C até atingir peso constante. O ISA foi obtido através do peso dos sólidos secos recuperados pela evaporação multiplicado por três, dividido pelo peso da amostra, e foi expresso em percentagem. O IAA foi obtido pela divisão do peso do gel, após toda a água ter sido drenada do tubo, pelo peso da amostra.

3.3.9 Dureza dos biscoitos

A dureza dos biscoitos (força máxima aplicada para cortar o biscoito) foi determinada no analisador de textura TA.XT2, segundo método descrito por Miranda (1998), com algumas modificações. Os resultados foram expressos em gf (grama-força).

As condições empregadas neste teste foram as seguintes:

Sonda: HDP/BS – faca tipo guilhotina (knife/guilhotine blade); velocidade de teste = 2,0 mm/s; distância de ruptura = 50 mm; força de contato = 10 g; velocidade de pré e pós-teste = 1,5 mm/s; distância = 50,0 mm.

3.4 Métodos estatísticos

Os experimentos citados nos itens 3.2.2.1.1 e 3.2.2.2.1, que correspondem aos experimentos fatoriais que estudaram as variáveis independentes **C** (concentração do reagente), **F** (pH da reação) e **T** (temperatura da reação) para os oxidantes hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, respectivamente, foram avaliadas segundo a Metodologia de Superfície de Resposta. A resposta pode ser escrita como sendo (f) de x : $y_i = f(x_1, x_2, x_3)$.

As médias de cada um dos ensaios para cada resposta foram tratadas por análise de regressão múltipla, para desenvolver modelos matemáticos de segunda ordem, contendo termos lineares, quadráticos e de interação das três variáveis independentes, com o emprego do programa STATISTICA 5:0 for Windows (STATSOFT, 1995). O nível de significância foi de 90%, para os testes de análise de variância.

Para ajustar as superfícies e verificar a validação dos modelos gerados os experimentos foram avaliados primeiramente para o modelo completo, se o R^2 era superior a 0,70, o modelo era mantido. Após retirou-se as variáveis e interações não significativas do modelo e realizou-se uma nova análise de variância, fazendo-se a relação entre o valor resultante da divisão da Média Quadrática da Regressão pela Média Quadrática do Resíduo e o valor de F tabelado. Se esta relação foi maior do que 3 (três), diz-se que o modelo também é preditivo. Quanto maior o valor da relação maior é a significância estatística da regressão e maior é o ajuste do modelo.

Quando o R^2 do modelo quadrático foi inferior a 0,70 e/ou o modelo apresentar deficiência quanto a predição, ou ainda, o R^2 linear foi bem superior com inexistência ou pequena interferência de componentes quadráticos, optou-se pelo modelo linear para explicar as respostas.

Nos demais experimentos foram realizados o teste de análise de variância ANOVA e teste de comparação de médias pelo teste de Tukey, utilizando o programa STATISTICA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Oxidação do amido com hipoclorito de sódio

4.1.1 Amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa

4.1.1.1 Conteúdo de carbonila e carboxila

As modificações que ocorrem no amido de mandioca fermentado durante a secagem solar, são de pequena intensidade. Plata-Olviedo (1988) encontrou fortes evidências de que a secagem solar promove a oxidação do amido de mandioca fermentado, porém, a ressonância magnética nuclear e de infravermelho não foram capazes de detectar as modificações químicas ocorridas neste tipo de amido. No presente estudo, optou-se pela avaliação do grau de oxidação química do amido de mandioca fermentado aos 50 minutos de reação, em decorrência de uma melhor adequação da metodologia empregada com as quantidades de grupos funcionais formados, facilitando a análise dos fatores que interferem no processo.

As médias do conteúdo dos grupos carbonila, carboxila e o somatório dos mesmos, que representa o total de oxidação do amido, estão apresentados na **Tabela 8** e as análises de variância, nos **Anexos 1A, 1B e 1C**.

O maior conteúdo de grupos funcionais provenientes da oxidação foi de 0,543 COH + COOH/100 GU obtido no tratamento 8-H (C = 1,5%; F = 6,8 e T = 40°C).

Tabela 8. Conteúdo de carbonila (COH), carboxila (COOH) e total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			COH/ 100 GU	COOH/ 100 GU	Total (COH + COOH)
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)			
1H	0,50	3,60	25,0	0,024 ± 0,005	0,045 ± 0,010	0,069
2H	1,50	3,60	25,0	0,127 ± 0,012	0,115 ± 0,012	0,242
3H	0,50	6,80	25,0	0,070 ± 0,008	0,077 ± 0,007	0,185
4H	1,50	6,80	25,0	0,267 ± 0,010	0,249 ± 0,015	0,516
5H	0,50	3,60	40,0	0,064 ± 0,010	0,061 ± 0,012	0,125
6H	1,50	3,60	40,0	0,192 ± 0,025	0,136 ± 0,008	0,328
7H	0,50	6,80	40,0	0,093 ± 0,070	0,116 ± 0,008	0,209
8H	1,50	6,80	40,0	0,248 ± 0,012	0,295 ± 0,012	0,543
9H	1,00	5,20	32,5	0,117 ± 0,005	0,075 ± 0,020	0,192
10H	1,00	5,20	32,5	0,120 ± 0,014	0,079 ± 0,009	0,199
11H	1,00	5,20	32,5	0,105 ± 0,010	0,076 ± 0,005	0,181
12H	0,16	5,20	32,5	0,099 ± 0,012	0,026 ± 0,008	0,125
13H	1,84	5,20	32,5	0,186 ± 0,006	0,113 ± 0,008	0,299
14H	1,00	2,50	32,5	0,072 ± 0,009	0,037 ± 0,007	0,109
15H	1,00	7,90	32,5	0,152 ± 0,012	0,184 ± 0,005	0,336
16H	1,00	5,20	20,0	0,073 ± 0,008	0,031 ± 0,006	0,104
17H	1,00	5,20	45,0	0,136 ± 0,020	0,112 ± 0,017	0,248
Amido fermentado seco em estufa				0,044 ± 0,008	0,037 ± 0,007	0,081
Amido fermentado seco ao sol				0,071 ± 0,006	0,065 ± 0,008	0,136

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C); GU = glicose;

Os resultados representam médias de três determinações.

O amido fermentado seco ao sol apresentou um valor de 0,071 COH/100 GU e de 0,065 COOH/100 GU. O tratamento com hipoclorito de sódio que mais se aproximou destes valores foi o 5-H (C = 0,50%; F = 3,60 e T = 40°C), com valores de 0,064 de COH/100 GU e 0,061 de COOH, indicando que este tratamento possivelmente seja semelhante ao amido fermentado seco ao sol em expansão e nas características viscoamilográficas.

A **Tabela 9** mostra os modelos de regressão, coeficiente de determinação e significância da regressão para estas respostas. Os modelos de regressão baseados no coeficiente de determinação (R^2) explicam 86% das respostas para o conteúdo de COH, 85% para o conteúdo de COOH e 86% do total de oxidação do amido. Os valores da significância da regressão (S) foram considerados adequados para o experimento em questão e indicam que o modelo quadrático pode ser utilizado para demonstrar baixos níveis de oxidação do amido com hipoclorito de sódio.

Na **Figura 5**, são apresentados os gráficos de superfície de resposta demonstrando os efeitos da concentração, do pH e da temperatura na formação de grupos COH e COOH, pela utilização de hipoclorito de sódio no amido de mandioca fermentado.

Tabela 9. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o conteúdo de grupos carbonila, carboxila e o total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

Grupos	Modelo	R^2	S
COH	$y_i = 0,1158 + 0,0534 X_1 - 0,0271 X_2 + 0,0157 X_3 + 0,0129 X_1^2 + 0,0151 X_1X_2 - 0,0126 X_2X_3$	0,86	4,47
COOH	$y_i = 0,0732 + 0,0471 X_1 + 0,0459 X_2 + 0,0189 X_3 + 0,0092 X_1^2 + 0,0237 X_2^2 + 0,0099 X_3^2 + 0,0258 X_1X_2 + 0,0060 X_2X_3$	0,85	2,04
Total	$y_i = 0,1858 + 0,0977 X_1 + 0,0784 X_2 + 0,0319 X_3 + X_2^2 + 0,0111 X_3^2 + 0,0361 X_1X_2 - 0,014 X_2X_3$	0,86	2,42

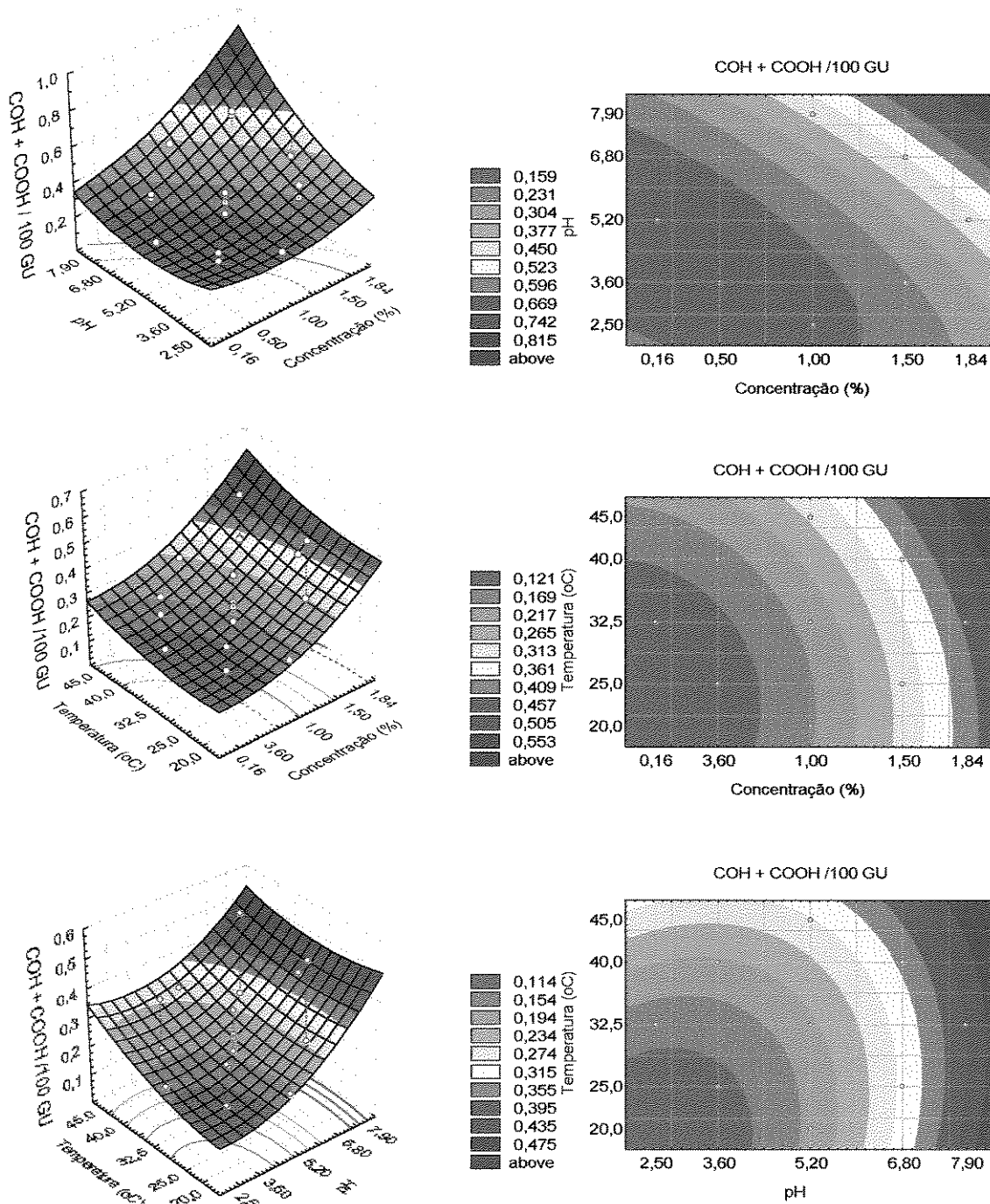
y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F);
COH = grupos carbonila; COOH = grupos carboxila; Total = COH + COOH.

Observa-se um aumento no conteúdo de grupos COH e COOH quando os níveis dos fatores aumentam, à exceção do efeito combinado da temperatura e do pH, quando este estiver nos níveis mais elevados, onde para um aumento de temperatura, não ocorre um aumento expressivo na oxidação do amido. Os valores de pH próximos ao neutro foram os que apresentaram os maiores índices de oxidação. Estes resultados estão em concordância com os de Patel et al.(1973); Han & Ahn, (1997) que identificaram valores de pH neutro ou próximo a neutralidade, aqueles onde a oxidação com hipoclorito é mais intensa. Scalet & Sowel (1967) relataram que a concentração, o pH e a temperatura são variáveis importantes no processo.

4.1.1.2 Volume específico dos biscoitos

Um dos principais diferenciais amido de mandioca fermentado seco ao sol quando constituinte de massas panificáveis é a capacidade de expandir-se durante o forneamento. Na **Tabela 10** são apresentadas as médias dos volumes dos biscoitos provenientes do amido oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa. A **Tabela 11** mostra os modelos de regressão, coeficientes de determinação e significância da regressão. Nos **Anexos 2A, 2B e 2C** são apresentadas as análises de variância. O R^2 do modelo quadrático (de 2ª ordem) foi muito baixo, sendo possível somente um ajuste de um modelo linear (de 1ª ordem). O R^2 do modelo quadrático foi de 0,53; 0,31 e 0,74 para os tempos de 10, 30 e 50 minutos respectivamente (**Anexos 2A, 2 B e 2C**).

Os modelos lineares para o volume específico dos biscoitos aos 10 e 30 minutos foram considerados preditivos, pois além dos valores de R^2 terem sido adequados, os valores que representam a significância da regressão (S) para os referidos tempos foram de 4,15 e 7,78. Já o modelo aos 50 minutos não se ajustou adequadamente com R^2 de 0,71 e S de 0,70 (**Tabela 11**).



Para as variáveis fixas foi estabelecido o nível 0 (ponto central).

Figura 5. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no conteúdo de carbonila e carboxila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa.

Tabela 10. Volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Volume específico dos biscoitos mL/g		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1H	0,50	3,60	25,0	8,14 ± 0,54	11,38 ± 0,46	9,27 ± 0,70
2H	1,50	3,60	25,0	10,23 ± 0,56	9,59 ± 0,38	8,83 ± 0,70
3H	0,50	6,80	25,0	9,10 ± 0,54	9,94 ± 0,29	12,61 ± 0,56
4H	1,50	6,80	25,0	8,00 ± 0,20	7,13 ± 0,44	7,04 ± 0,51
5H	0,50	3,60	40,0	11,86 ± 0,36	11,66 ± 0,27	12,21 ± 0,34
6H	1,50	3,60	40,0	11,96 ± 0,55	10,21 ± 0,56	7,69 ± 0,40
7H	0,50	6,80	40,0	8,02 ± 0,54	9,70 ± 0,30	8,01 ± 0,49
8H	1,50	6,80	40,0	6,00 ± 0,40	6,14 ± 0,36	6,00 ± 0,40
9H	1,00	5,20	32,5	10,70 ± 0,32	10,50 ± 0,37	10,50 ± 0,55
10H	1,00	5,20	32,5	10,00 ± 0,33	10,45 ± 0,40	10,60 ± 0,42
11H	1,00	5,20	32,5	10,20 ± 0,36	9,94 ± 0,54	10,56 ± 0,47
12H	0,16	5,20	32,5	4,37 ± 0,45	5,55 ± 0,24	9,38 ± 0,51
13H	1,84	5,20	32,5	11,37 ± 0,31	11,10 ± 0,49	8,70 ± 0,50
14H	1,00	2,50	32,5	7,62 ± 0,64	8,42 ± 0,59	10,99 ± 0,47
15H	1,00	7,90	32,5	10,15 ± 0,32	8,02 ± 0,43	8,49 ± 0,58
16H	1,00	5,20	20,0	11,36 ± 0,35	10,53 ± 0,34	10,22 ± 0,47
17H	1,00	5,20	45,0	10,10 ± 0,29	7,83 ± 0,56	6,80 ± 0,48
Amido fermentado seco em estufa					2,65 ± 0,30	
Amido fermentado seco ao sol					13,54 ± 0,45	

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de doze determinações.

Tabela 11. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Tempo (min)	Modelo	R^2	S
10	$y_i = 9,47 - 1,38 X_2 - 0,66 X_1 X_2 - 1,07 X_2 X_3$	0,85	4,15
30	$y_i = 9,69 - 1,20 X_1 - 1,24 X_2 - 0,39 X_1 X_2$	0,91	7,78
50	$y_i = 9,39 - 1,57 X_1 - 0,54 X_2 - 0,48 X_3 - 0,33 X_1 X_3 - 0,93 X_2 X_3$	0,71	0,70

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

Barros Neto et al. (1996) relataram que além da análise do coeficiente de determinação, o valor da Média Quadrática da Regressão/Média Quadrática do Resíduo deve ser no mínimo quatro a cinco vezes o valor do F tabelado para o modelo ser bastante preditivo.

Avaliando-se os diversos tratamentos ao longo do tempo (**Tabela 10**), verifica-se que a concentração do oxidante, o pH e a temperatura, interferiram na capacidade de expansão do amido de mandioca fermentado. Observa-se que existe um grau de oxidação ótimo para a obtenção de bom volume específico, quanto mais distantes os valores de oxidação estiverem deste ótimo menores serão os volumes dos biscoitos. O processo oxidativo com o decorrer do tempo tende a aumentar. Os tratamentos ao longo do tempo apresentaram comportamentos diferenciado quanto ao volume específico. Nos tratamentos em que a oxidação inicial foi pequena, o volume aumentou com decorrer do tempo. Comportamento oposto apresentaram os tratamentos em que o grau de oxidação inicial foi elevado. Os maiores valores de volume específico dos biscoitos foram obtidos nos ensaios 1-H aos 30 minutos, 3-H aos 50 minutos, 5-H nos três tempos estudados e no ensaio 6-H aos 10 minutos. No entanto, avaliando-se o interior dos biscoitos, somente os tratamentos 5-H aos 30 minutos, 6-H aos 10 minutos e 16-H aos 10 minutos apresentaram interior uniformemente alveolado, semelhantes aos biscoitos produzidos com o amido de mandioca

fermentado seco ao sol. Pela avaliação analítica e visual, o tratamento 5-H foi o que forneceu os melhores biscoitos, com volume de 11,66 mL/g, justamente aquele onde as concentrações de grupos carbonila e carboxila foram semelhantes ao amido seco ao sol.

Na **Figura 6**, são apresentados os biscoitos produzidos com amido de mandioca fermentado oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa que apresentaram os melhores resultados para volume específico e estrutura alveolar (H-5 aos 30 minutos) e os biscoitos produzidos com o amido de mandioca fermentado seco ao sol (polvilho azedo).

Nos tratamentos em que a concentração e o pH foram elevados o volume específico foi pequeno em virtude da oxidação excessiva. Segundo Han & Ahn (1997), a oxidação de amido é mais intensa em pH neutro. Patel et al (1973) encontraram resultados semelhantes e verificaram que ocorre um decréscimo na reação proporcional ao afastamento para os valores extremos de pH.

Comparando-se o ensaio 5-H com os 6-H, nos três tempos estudados, verifica-se que o aumento da concentração de oxidante de 0,5% para 1,5%, provocou uma queda na capacidade de expansão a partir dos 10 minutos de reação. Observa-se também esse comportamento em todos os ensaios onde a concentração do oxidante é $\geq 1,5\%$ e/ou o pH é $\geq 6,80$, sendo intensificado pelo aumento da temperatura. Também foi verificado diferenças na aparência e na crosta dos biscoitos. Nos tratamentos onde a concentração, o pH e a temperatura estavam em seus maiores níveis observa-se que os biscoitos apresentaram uma parte lisa e endurecida e outra parte rugosa e mais crocante (**Figura 7**), fato decorrente de uma ruptura da parede externa do biscoito seguido de um extravasamento do seu interior no momento do forneamento. Também verificou-se a ocorrência de uma coloração caramelo na crosta e no interior destes biscoitos. Biscoitos que tiveram baixo volume específico em decorrência de uma baixa oxidação foram obtidos nos tratamentos 1-H, 12-H e 14-H, nos três tempos de reação, onde o pH e/ou a concentração estavam nos níveis mais baixos. Nestes casos os biscoitos apresentaram-se brancos, com crosta endurecida e ocos no seu interior.

Os biscoitos provenientes dos pontos centrais apresentaram volume em torno de 10,5 mL/g, porém, já apresentavam sinais de excesso de oxidação, com o aparecimento de

pequenas protuberâncias onde houve extravasamento do material interior. Observa-se que, para valores extremos de pH, ocorreram efeitos antagônicos, como evidenciado nos tratamentos 14-Hs, cujo pH é de 2,50, onde a expansão foi pequena em virtude da deficiência da oxidação, ocorrendo um aumento no volume específico no decorrer do tempo de reação. Já quando o pH foi de 7,90, nos tratamentos 15-Hs, os maiores valores foram obtidos aos 10 minutos, ocorrendo uma diminuição do volume específico ao longo do tempo, com o aparecimento de extravasamento interno e coloração caramelada, indicando um excesso de oxidação.

O amido de mandioca fermentado seco em estufa foi o que apresentou o menor volume específico, 2,65 mL/g, evidenciando a necessidade da secagem solar ou de uma oxidação para o desenvolvimento da propriedade de expansão.

Na **Figura 8**, são apresentados os gráficos de superfície de resposta demonstrando os efeitos da concentração, do pH e da temperatura no volume específico dos biscoitos elaborados a partir de amido oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos. Pode-se constatar que os maiores volumes específicos foram obtidos quando o pH e a concentração estavam em níveis baixos.

Quando o valor do pH foi fixado no ponto central observa-se que a temperatura não interferiu no volume dos biscoitos, somente a concentração do oxidante teve efeito significativo. Para valores de pH baixos, observa-se que a temperatura teve uma influência maior, obtendo-se os maiores volumes em temperaturas próximas a 40°C. Estes resultados indicam que a temperatura de reação aos 30 minutos não tem uma grande importância no volume dos biscoitos, sendo a concentração e o pH os fatores mais importantes.

O aumento na concentração de hipoclorito e no pH foram prejudiciais para a capacidade de expansão. É possível que o efeito deletério na capacidade de expansão seja decorrente de uma maior degradação do amido, rompendo as ligações glicosídicas e promovendo a despolimerização (Ingle & Whistler, 1964; Patel et al., 1973, Forssell et al., 1995, Autio et al., 1996), o que afetou a capacidade de formar a estrutura alveolar interna, responsável pela expansão do biscoito.

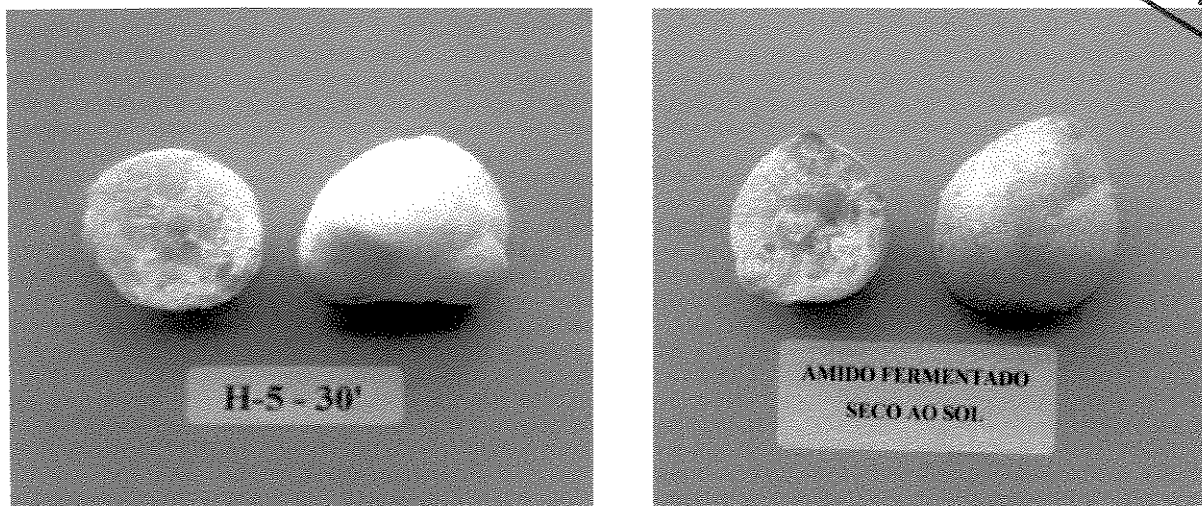
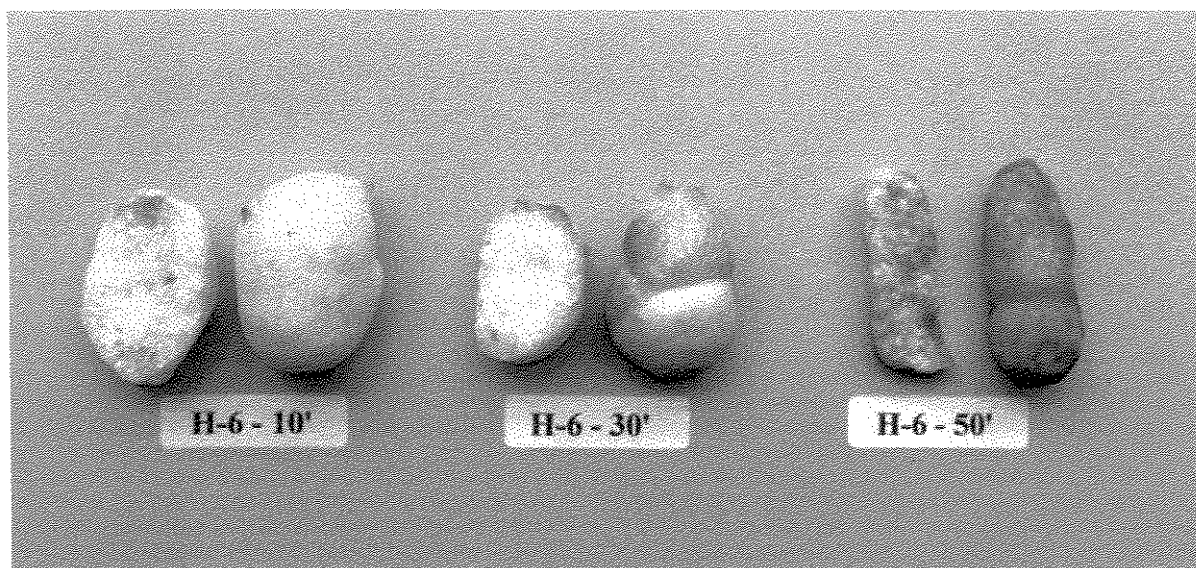


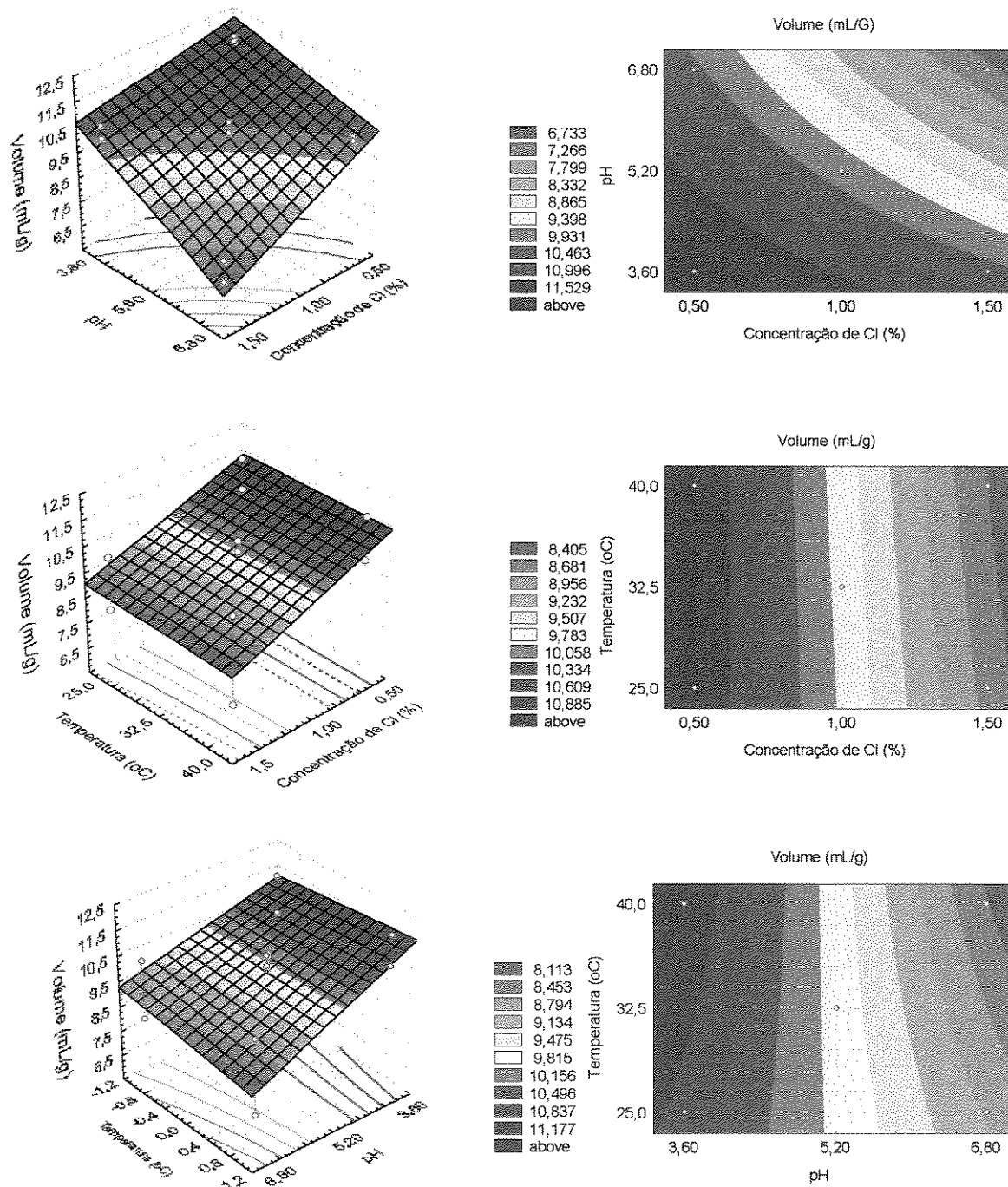
Figura 6. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa e com amido de mandioca fermentado seco ao sol.



H-6 – 10' = Coloração e formato semelhantes aos biscoitos de polvilho azedo;

H-6 – 30' e H6 – 50' = Coloração caramelo e extravasamento do conteúdo.

Figura 7. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa.



Para as variáveis fixas foi estabelecido o nível 0 (ponto central).

Figura 8. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no volume dos biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa.

Demiante et al. (2000) oxidou amido de mandioca nativo com hipoclorito de sódio e secou em estufa obtendo valores de volume específico dos biscoitos semelhantes aos encontrados neste trabalho, em torno de 10 mL/g.

Os resultados desse experimento obtendo expansão a partir do amido de mandioca fermentado oxidado e seco em estufa, apresentando biscoitos de diferentes características, confirma a hipótese sugerida por Mestres & Rouau (1997) e Plata-Olviedo (1998) de que a modificação química responsável pela propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado seria a oxidação. Também indicam que uma correta avaliação e aplicação dos fatores que interferem no processo de oxidação podem transformar a produção de amido de mandioca fermentado seco artificialmente numa tecnologia viável, proporcionando produtos de boa qualidade tecnológica e possíveis de serem utilizados na alimentação humana.

4.1.1.3 Dureza dos biscoitos

A dureza é um termo que pode ser definido como a força necessária para se obter uma dada deformação (Szczeniak, 1983 citado por Giese, 1995). A propriedade de textura dos biscoitos avaliada foi a força máxima necessária para romper o biscoito em duas partes simétricas. De acordo com a **Tabela 12**, os tratamentos apresentaram grandes variações quanto a dureza dos biscoitos. De modo geral, os biscoitos apresentaram uma dureza bem superior aos provenientes do amido de mandioca fermentado seco ao sol. O valor mais próximo do amido fermentado seco ao sol (2.431gf) foi obtido no tratamento 1-H aos 30 minutos (2.107gf). Os maiores valores de dureza (>25.000 gf) foram verificados quando ocorreu pouca expansão em decorrência de deficiência na oxidação (tratamento 12-H aos 10 minutos e no amido fermentado seco em estufa). As análises de variância estão apresentadas nos **Anexos 3A, 3B**. A dureza aos dez minutos não se adequou a um modelo estatístico devido os valores da variável para o tratamento 12-H aos 10 minutos terem sido superiores a 25.000 gf, extrapolando o limite máximo de medida do equipamento.

Tabela 12. Dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Dureza dos biscoitos (gf)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1H	0,50	3,60	25,0	7.857 ± 1.191	2.107 ± 434	6.656 ± 820
2H	1,50	3,60	25,0	7.224 ± 382	6.265 ± 645	10.534 ± 973
3H	0,50	6,80	25,0	10.667 ± 1.231	6.272 ± 1.012	4.841 ± 831
4H	1,50	6,80	25,0	9.086 ± 773	5.658 ± 469	5.220 ± 504
5H	0,50	3,60	40,0	5.058 ± 414	5.008 ± 514	5.385 ± 976
6H	1,50	3,60	40,0	3.765 ± 957	4.758 ± 608	8.241 ± 780
7H	0,50	6,80	40,0	6.841 ± 1.006	5.568 ± 869	9.432 ± 869
8H	1,50	6,80	40,0	10.151 ± 573	10.154 ± 805	10.500 ± 850
9H	1,00	5,20	32,5	7.205 ± 620	7.938 ± 730	8.435 ± 750
10H	1,00	5,20	32,5	8.293 ± 811	8.310 ± 689	7.721 ± 891
11H	1,00	5,20	32,5	7.724 ± 757	8.550 ± 765	8.920 ± 850
12H	0,16	5,20	32,5	>25.000	23.500 ± 1.920	19.250 ± 1.530
13H	1,84	5,20	32,5	9.250 ± 1.020	6.505 ± 761	6.439 ± 876
14H	1,00	2,50	32,5	22.000 ± 1.765	11.501 ± 1.683	6.411 ± 455
15H	1,00	7,90	32,5	6.320 ± 633	8.630 ± 798	9.520 ± 781
16H	1,00	5,20	20,0	4.102 ± 304	5.221 ± 350	6.230 ± 530
17H	1,00	5,20	45,0	8.367 ± 834	9.123 ± 795	9.347 ± 824
Amido fermentado seco em estufa					>25.000	
Amido fermentado seco ao sol					2.431 ± 302	

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de doze determinações.

No experimento aos 30 minutos, o modelo estatístico para dureza não se ajustou (**Anexo 3A**) com R^2 de 0,47 e S de 0,42, somente aos 50 minutos foi possível estabelecer um modelo de primeira ordem com 94% da variação explicada e boa predição (S = 7,60), como pode ser verificado na **Tabela 13**. A inadequação de modelos estatísticos para avaliar a dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado oxidado ou seco ao sol, deve-se provavelmente a dificuldade de repetibilidade. Biscoitos provenientes de um mesmo tratamento apresentaram grandes diferenças entre as determinações, apresentando variações quanto a forma, superfície da crosta e interior alveolar.

Tabela 13. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

Tempo (min)	Modelo	R^2	S
50	$y_i = 7.808 + 1.023 X_1 + 788 X_3 - 661 X_1 X_2 + 1.679 X_2 X_3$	0,94	7,60

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

4.1.1.4 Viscosidade da pasta

As características viscoamilográficas são muito representativas da intensidade das alterações a que é submetido o amido. A viscosidade máxima reflete a degradação molecular do amido. A gelatinização provocada por uma ação térmica seguida de uma ação mecânica nos grânulos de amido leva a uma quebra estrutural e, conseqüentemente, a uma perda da integridade do grânulo. A intensidade dessa quebra depende do tipo de amido (origem), da temperatura, do cisalhamento mecânico e de agentes químicos presentes durante a gelatinização (Ciaccio & Cruz, 1982; New Port, 1995).

Nas **Tabelas 14, 16 e 18** são apresentadas as determinações das características viscoamilográficas e nas **Tabelas 15, 17 e 19** são apresentados os modelos ajustados, os coeficientes de determinação e as significâncias das regressões para o amido de mandioca

fermentado tratado com hipoclorito de sódio e seco em estufa. As análises de variância são apresentadas nos Anexos 4A, 4B ,4C ,4D , 4E, 4F, 4G, 4H e 4I.

Tabela 14. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima.	Final
1H	0,50	3,60	25,0	244,6 ± 5,6	117,2 ± 4,4	144,8 ± 4,6
2H	1,50	3,60	25,0	245,3 ± 2,1	55,8 ± 2,1	73,3 ± 3,7
3H	0,50	6,80	25,0	243,2 ± 4,0	76,1 ± 4,2	101,3 ± 3,5
4H	1,50	6,80	25,0	178,4 ± 5,7	5,3 ± 0,8	10,6 ± 0,2
5H	0,50	3,60	40,0	254,8 ± 1,3	111,3 ± 0,3	142,0 ± 2,2
6H	1,50	3,60	40,0	251,3 ± 4,2	62,8 ± 2,1	83,1 ± 4,3
7H	0,50	6,80	40,0	241,3 ± 0,8	46,7 ± 3,8	80,0 ± 3,4
8H	1,50	6,80	40,0	129,2 ± 4,7	4,1 ± 0,9	5,2 ± 1,2
9H	1,00	5,20	32,5	251,2 ± 0,9	74,6 ± 1,6	98,6 ± 1,1
10H	1,00	5,20	32,5	262,1 ± 4,2	77,8 ± 3,8	101,3 ± 2,5
11H	1,00	5,20	32,5	276,3 ± 6,1	90,3 ± 5,1	114,5 ± 4,1
12H	0,16	5,20	32,5	233,0 ± 1,7	105,5 ± 2,7	137,3 ± 2,1
13H	1,84	5,20	32,5	256,2 ± 5,6	38,3 ± 2,8	45,5 ± 5,2
14H	1,00	2,50	32,5	266,2 ± 4,9	119,2 ± 3,5	148,8 ± 2,7
15H	1,00	7,90	32,5	228,3 ± 6,2	45,8 ± 3,9	69,1 ± 7,1
16H	1,00	5,20	20,0	242,2 ± 3,4	100,5 ± 0,1	126,7 ± 0,1
17H	1,00	5,20	45,0	251,8 ± 6,4	50,1 ± 2,6	66,3 ± 3,7
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Tabela 15. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 234,3 - 22,5 X_1 - 25,5 X_2 - 21,8 X_1 X_2$	0,72	1,97
Mínima	$y_i = 78,1 - 24,4 X_1 - 24,6 X_2 - 8,6 X_3 - 5,9 X_1^2 - 4,7 X_3^2$	0,90	7,79
Final	$y_i = 102,6 - 33,0 X_1 - 27,8 X_2 - 8,9 X_3 - 8,1 X_1^2 - 6,3 X_3^2$	0,90	8,29

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

Para a viscosidade máxima o modelo que mais se ajustou foi aos 30 minutos de reação, com R^2 de 0,85 e S de 9,26. A viscosidade máxima aos 10 minutos variou de 129,2 a 276,3 RVU, aos 30 minutos de 100,3 a 279,8 RVU e para 50 minutos de tratamento, a variação esteve entre 98,7 e 291,8 RVU. Verifica-se que nos tratamentos em que a concentração e o pH estavam elevados a viscosidade máxima caiu mais drasticamente do que nos tratamentos onde estes fatores estavam nos níveis mais baixo, indicando que ocorreu uma maior degradação do amido, comportamento comum em todos os períodos de reação. Comparando-se os valores de viscosidade das **Tabelas 14, 16 e 18**, verifica-se que nos tratamentos em que a oxidação foi menos intensa, onde a concentração e o pH estavam em níveis baixos a viscosidade máxima aumentou com o decorrer do tempo de tratamento, evidenciando que uma pequena oxidação poderia promover algum rearranjo molecular pela geração de algumas cargas na superfície do grânulo (Schoch & Maywald, 1956; Radley, 1976; Rutenbeg & Solarek, 1984; Wurzburg, 1986) e em alguns componentes de menor peso molecular, sem contudo, romper as ligações glicosídicas, ocorrendo a formação de compostos intermediários que aumentariam a resistência do grânulo de amido por ocasião do aquecimento. Neste ensaio verificou-se que quanto mais intenso o tratamento com hipoclorito, mais difícil de dispersar o amido ainda úmido em água, ocorrendo a formação de grumos. A secagem solar, bem como, o tratamento drástico com hipoclorito de sódio promoveram uma queda na viscosidade máxima.

Tabela 16. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado oxidado, com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima.	Final
1H	0,50	3,60	25,0	230,6 ± 2,1	94,3 ± 0,9	119,3 ± 1,2
2H	1,50	3,60	25,0	265,1 ± 6,4	50,2 ± 2,5	73,6 ± 0,8
3H	0,50	6,80	25,0	238,0 ± 3,3	49,9 ± 0,4	76,3 ± 2,3
4H	1,50	6,80	25,0	127,6 ± 4,9	4,3 ± 0,2	5,3 ± 0,4
5H	0,50	3,60	40,0	255,3 ± 2,4	97,9 ± 4,9	127,8 ± 3,4
6H	1,50	3,60	40,0	244,8 ± 0,2	32,8 ± 0,6	38,3 ± 1,4
7H	0,50	6,80	40,0	242,4 ± 4,7	35,6 ± 1,5	52,8 ± 3,2
8H	1,50	6,80	40,0	100,3 ± 4,1	4,5 ± 0,5	6,4 ± 0,6
9H	1,00	5,20	32,5	271,7 ± 5,2	61,3 ± 3,7	78,1 ± 4,1
10H	1,00	5,20	32,5	282,0 ± 1,9	60,9 ± 2,2	78,5 ± 3,8
11H	1,00	5,20	32,5	279,8 ± 5,1	70,7 ± 5,3	92,2 ± 5,6
12H	0,16	5,20	32,5	234,5 ± 4,7	115,9 ± 5,6	151,2 ± 6,3
13H	1,84	5,20	32,5	229,3 ± 5,7	20,2 ± 3,3	24,6 ± 3,6
14H	1,00	2,50	32,5	275,6 ± 6,5	115,9 ± 6,1	145,5 ± 5,4
15H	1,00	7,90	32,5	208,6 ± 9,9	50,1 ± 2,9	70,7 ± 5,3
16H	1,00	5,20	20,0	259,0 ± 6,4	98,3 ± 4,9	118,9 ± 1,2
17H	1,00	5,20	45,0	246,9 ± 5,2	30,2 ± 3,6	40,1 ± 4,4
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Tabela 17. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 279,6 - 17,4 X_1 - 29,3 X_2 - 22,3 X_1^2 - 18,9 X_3^2 - 14,9 X_3^2 - 34,6 X_1 X_2 - 9,6 X_1 X_3$	0,85	2,96
Mínima	$y_i = 51,1 - 23,2 X_1 - 22,6 X_2$	0,87	9,26
Final	$y_i = 82,3 - 34,1 X_1 - 25,2 X_2 - 13,3 X_3 - 7,3 X_3^2$	0,84	6,33

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

A viscosidade máxima para o amido fermentado seco em estufa foi 279,0 RVU, e para o amido fermentado seco ao sol 263,3 RVU, constatando-se que a secagem solar promove uma queda na viscosidade máxima da pasta de amido, como relatado por Plata-Olviedo, 1998; Camargo et al., 1988; Mestres & Rouau, 1997.

Hebeish et al. (1989) oxidaram amido de milho com hipoclorito e observaram que a viscosidade da pasta diminuiu com o aumento da concentração de hipoclorito. Já Parovuori et al. (1995) oxidando amido de batata com peróxido de hidrogênio verificaram que a viscosidade máxima foi obtida em um nível médio de oxidação.

A viscosidade mínima à temperatura constante está relacionada ao comportamento do amido durante o processamento. Tratamentos drásticos rompem a estrutura do grânulo e ele perde a capacidade de manter a viscosidade, apresentando baixos valores para esta característica.

O ajuste dos modelos para essa característica foram adequados, tanto para explicar a resposta, como para a predição, indicando ser uma variável importante na avaliação da oxidação e expansão do amido. A viscosidade mínima aos 10 minutos variou de 4,1 a 119,2 RVU, aos 30 minutos variou de 4,3 a 115,9 RVU.

Tabela 18. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima.	Final
1H	0,50	3,60	25,0	243,5 ± 2,3	99,50 ± 2,5	118,1 ± 2,1
2H	1,50	3,60	25,0	148,0 ± 1,7	3,50 ± 0,7	4,1 ± 1,2
3H	0,50	6,80	25,0	240,7 ± 4,1	40,4 ± 1,9	66,5 ± 2,4
4H	1,50	6,80	25,0	101,4 ± 0,4	4,1 ± 0,1	5,2 ± 0,2
5H	0,50	3,60	40,0	262,6 ± 2,5	94,1 ± 4,2	117,5 ± 5,6
6H	1,50	3,60	40,0	174,8 ± 3,2	3,3 ± 0,1	4,3 ± 0,5
7H	0,50	6,80	40,0	239,6 ± 3,9	39,8 ± 3,0	57,9 ± 3,5
8H	1,50	6,80	40,0	98,7 ± 4,3	6,4 ± 1,2	9,5 ± 1,1
9H	1,00	5,20	32,5	245,0 ± 0,4	19,4 ± 1,3	21,5 ± 2,1
10H	1,00	5,20	32,5	282,6 ± 4,9	48,6 ± 2,6	59,8 ± 3,2
11H	1,00	5,20	32,5	274,1 ± 5,4	50,6 ± 1,9	62,5 ± 3,4
12H	0,16	5,20	32,5	244,3 ± 3,4	112,5 ± 0,8	144,8 ± 2,2
13H	1,84	5,20	32,5	224,9 ± 6,3	13,4 ± 1,7	16,4 ± 2,3
14H	1,00	2,50	32,5	274,8 ± 3,1	105,3 ± 3,5	135,0 ± 5,6
15H	1,00	7,90	32,5	205,4 ± 5,7	57,2 ± 3,5	79,1 ± 4,4
16H	1,00	5,20	20,0	291,8 ± 4,1	109,8 ± 4,0	126,9 ± 2,5
17H	1,00	5,20	45,0	243,2 ± 5,3	22,9 ± 2,1	29,2 ± 1,4
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Aos 50 minutos os valores para viscosidade mínima situaram-se entre 3,3 a 112,5 RVU. Pode-se observar que a viscosidade mínima dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio foi bastante afetada pelos fatores estudados, apresentando os menores valores nos tratamentos mais drástico, com os fatores nos níveis mais elevados. Nestes tratamentos a pasta aquecida se apresentava quase liquefeita, sendo esse efeito intensificado pelo tempo de reação. A secagem solar também promoveu uma queda na viscosidade mínima em relação ao amido fermentado seco em estufa. O amido fermentado seco ao sol apresentou viscosidade mínima de 71,4 RVU o amido fermentado seco em estufa de 96,3 RVU.

A viscosidade final também forneceu bom ajuste para os modelos de regressão (Tabelas 15, 17 e 19). Os valores aos 10 minutos variaram de 5,2 a 148,8 RVU, aos 30 minutos de 5,3 a 151,2 RVU e aos 50 minutos de 4,1 a 144,8 RVU. A oxidação com o hipoclorito de sódio e a secagem solar promoveram uma queda na viscosidade final da pasta de amido; o amido fermentado seco em estufa teve viscosidade final de 140,7 RVU e o amido fermentado seco ao sol foi de 99,2 RVU. Esta queda na viscosidade final pode ser atribuída a despolimerização e conseqüente diminuição do teor de amilose provocada pela oxidação (Forsel et al., 1995; Boruch, 1985).

Tabela 19. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 210,1 - 57,9 X_1 - 18,6 X_2$	0,65	3,11
Mínima	$y_i = 37,2 - 32,1 X_1 - 13,7 X_2 + 14,6 X_1 X_2$	0,95	13,43
Final	$y_i = 47,9 - 42,1 X_1 - 13,1 X_2$	0,85	7,09

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de Cl ativo (%/g amido b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

4.1.1.5 Dureza do gel

As propriedades de textura de um gel estão intimamente relacionadas a sua utilização como alimento e a outras aplicações. Muitos parâmetros podem ser usados para descrever textura, entre os quais encontramos a dureza ou força do gel, que se relaciona a firmeza do gel e a sua capacidade de aderência (Li, Lin & Corke, 1997).

Na **Tabela 20** estão apresentados os resultados da dureza do gel. As análises de variância se encontram nos **Anexos 5A, 5B e 5C**.

Para o tempo de reação de 10 minutos, podemos observar que à exceção do tratamentos 4-Hs, os tratamentos menos drásticos apresentaram dureza do gel mais elevada, porém ao longo do tempo, os géis foram aumentando a dureza, como pode exemplificado nos tratamentos 1-Hs; 5-Hs, 12-Hs, 14-Hs. Os pontos centrais também demonstraram esse comportamento. Já os tratamentos 2-Hs, 3-Hs, 6-Hs, 7-Hs, 13-Hs, 15-Hs e 17-Hs, apresentaram comportamento oposto. Ao longo do tempo de reação esses géis apresentaram-se mais endurecidos, e ao realizar-se a análise, demonstraram ponto de corte, o que é definido pela capacidade do gel de ao ser seccionado, manter inalterada a superfície formada. Os géis provenientes dos tratamentos menos drásticos, ficaram mais débeis ao longo do tempo. O comportamento ambíguo dos géis quanto a intensidade da oxidação deve estar intimamente ligado as modificações na estrutura interna do amido. Quando a oxidação inicial é pequena, observa-se um aumento na dureza do gel, o que pode estar ligado ao surgimento de grupos funcionais em determinados sítios, o que aumentaria a resistência do gel. Com o desenvolver do processo oxidativo a resistência do gel diminui, talvez por despolimerização ou rearranjo molecular. Quando no início do processo, as condições de oxidação foram mais drásticas, a resistência do gel é menor, pois a fase inicial de oxidação aos 10 minutos, estaria no mesmo nível de oxidação dos 50 minutos dos tratamentos que tiveram as condições menos favoráveis. A partir de um determinado valor de oxidação a dureza começa a aumentar, propiciando géis endurecidos e quebradiços, o que pode ser decorrente do aumento das pontes de hidrogênio em decorrência da formação de grupos COH e COOH juntamente com a redução no tamanho das moléculas de amilose,

além da presença de ácido láctico que forma várias substâncias quando aquecido como as lactilas e lactonas (Morrisson & Boyd, 1990)

Tabela 20. Dureza do gel do amido de mandioca fermentado oxidado, com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Dureza do gel (g)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1H	0,50	3,60	25,0	229,1 ± 12,6	192,7 ± 10,6	186,1 ± 10,2
2H	1,50	3,60	25,0	112,3 ± 4,5	148,5 ± 6,7	261,6 ± 16,5
3H	0,50	6,80	25,0	155,3 ± 8,5	127,4 ± 3,2	120,8 ± 2,6
4H	1,50	6,80	25,0	353,4 ± 22,9	155,0 ± 14,2	126,6 ± 6,2
5H	0,50	3,60	40,0	226,0 ± 11,5	190,4 ± 7,3	182,8 ± 3,9
6H	1,50	3,60	40,0	125,6 ± 6,7	93,9 ± 5,2	200,0 ± 24,9
7H	0,50	6,80	40,0	130,1 ± 7,6	159,5 ± 10,6	241,6 ± 19,7
8H	1,50	6,80	40,0	177,1 ± 4,2	74,8 ± 5,3	70,7 ± 6,5
9H	1,00	5,20	32,50	138,4 ± 6,5	99,1 ± 3,4	86,4 ± 3,5
10H	1,00	5,20	32,50	144,5 ± 8,5	120,1 ± 7,4	98,8 ± 5,6
11H	1,00	5,20	32,50	143,4 ± 11,7	110,8 ± 9,6	95,3 ± 5,4
12H	0,16	5,20	32,5	194,8 ± 14,2	175,2 ± 10,3	177,5 ± 9,6
13H	1,84	5,20	32,5	120,1 ± 10,6	210,9 ± 21,4	326,7 ± 22,5
14H	1,00	2,50	32,5	189,5 ± 9,5	183,7 ± 7,8	178,6 ± 8,2
15H	1,00	7,90	32,5	141,6 ± 13,5	346,9 ± 18,4	385,7 ± 20,6
16H	1,00	5,20	20,0	177,8 ± 5,7	170,2 ± 9,3	186,3 ± 3,3
17H	1,00	5,20	45,0	103,1 ± 3,5	130,3 ± 15,5	319,9 ± 24,3
Amido fermentado seco em estufa					90,2 ± 2,3	
Amido fermentado seco ao sol					99,9 ± 1,5	

C = concentração de hipoclorito de sódio (% de Cl ativo/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Ciacco & Cruz (1982) relataram que moléculas de amilose de peso intermediário tem maior facilidade para retrogradar e forma géis. Forssell et al. (1995) observaram que o amido de batata oxidado com hipoclorito de sódio formou gel quando aquecido, o que não ocorreu com o amido nativo. Verificaram também que os amidos mais oxidados produziram géis menos resistentes.

Os modelos das regressões para dureza do gel que forneceram os maiores R^2 foram os lineares, entretanto, apesar dos coeficientes de determinação apresentarem valores considerados aceitáveis (0,83, 0,80 e 0,76) para os três tempos estudados, a significância foi muito baixa variando de 0,53 a 0,83, tornando os modelos pouco preditivos..

4.1.2 Amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio e seco em estufa

4.1.2.1 Volume específico dos biscoitos

Analisando os resultado da oxidação do amido de mandioca fermentado, sem a retirada da fração solúvel em água, com hipoclorito de sódio (**Tabela 21**), observa-se que o maior volume dos biscoitos foi de 8,87 mL/g, obtido quando a concentração do oxidante apresentou o valor mais elevado (1,5%) e com tempo de reação de 50 minutos. Estes resultados indicam que a fração solúvel interfere na oxidação do amido de mandioca fermentado, sendo necessário para o amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel, condições de oxidação mais drásticas do que as utilizadas na oxidação do amido de mandioca fermentado DFS, para obtenção de boa expansão. O aumento do tempo e/ou concentração do oxidante proporcionou aumento do volume específico dos biscoitos.

Em virtude da fermentação do amido ser conduzida de forma empírica, a composição química da fração solúvel é variável, o que indica que para cada tipo de amido haveria condições distintas quanto as variáveis independentes estudadas.

Tabela 21. Volume específico dos biscoitos e características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes tempos de reação e seco em estufa¹

Concentração de NaOCl (% de Cl ativo/g amido - b.s.)	Tempo (min)	Volume específico dos biscoitos (mL/g) ²	Viscosidade da pasta (RVU) ³		
			Máxima	Mínima	Final
0,50	10	4,07 ± 0,21 ^c	271,8 ± 0,2 ^a	129,3 ± 3,5 ^{bc}	170,0 ± 0,7 ^b
0,50	30	4,20 ± 0,16 ^c	245,5 ± 0,9 ^{cd}	119,3 ± 0,5 ^{cd}	157,8 ± 0,4 ^{cd}
0,50	50	4,42 ± 0,21 ^c	241,2 ± 3,8 ^d	117,5 ± 3,5 ^d	155,8 ± 1,3 ^d
1,00	10	4,47 ± 0,35 ^c	253,8 ± 0,6 ^{bc}	128,6 ± 1,4 ^{bc}	166,6 ± 0,5 ^{bc}
1,00	30	4,52 ± 0,29 ^c	251,8 ± 0,6 ^c	127,3 ± 1,7 ^{bc}	165,5 ± 1,8 ^{bc}
1,00	50	6,72 ± 0,56 ^b	267,1 ± 0,3 ^a	145,3 ± 0,1 ^a	178,3 ± 0,8 ^a
1,50	10	6,32 ± 0,22 ^b	259,5 ± 0,1 ^b	132,8 ± 0,6 ^b	167,6 ± 3,2 ^{bc}
1,50	30	8,78 ± 0,48 ^a	257,0 ± 0,2 ^{bc}	127,2 ± 0,3 ^{bc}	162,3 ± 1,0 ^c
1,50	50	8,87 ± 0,28 ^a	258,1 ± 3,1 ^{bc}	125,9 ± 1,1 ^c	159,4 ± 3,9 ^{cd}
Amido fermentado seco ao sol		13,54 ± 0,45	263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

¹ pH de 3,60 e temperatura de 40,0°C;

² Média de 12 determinações;

³ Média de 6 determinações.

Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey (p ≤ 0,10).

Cereda; Nunes & Vilpoux (1995) relataram que o polvilho azedo produzido em 33 indústrias localizadas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, no ano de 1993, tiveram composição química variada. A acidez variou de 0,68 a 10,88%, o pH de 3,48 a 6,42, a proteína de 0,13 a 1,6%, a matéria graxa de 0,09 a 0,26%, as cinzas de 0,11 a 0,38%, as fibras de 0,11 a 0,92% e o amido de 94,06 a 96,74%.

A reação de oxidação é dificultada provavelmente devido ao consumo de cloro pelos ácidos orgânicos, compostos nitrogenados e sacarídeos solúveis presente no amido de mandioca fermentado. Estes compostos teriam uma maior facilidade de acesso ao reagente, tanto por estarem solúveis no meio, como também por serem moléculas mais simples e de maior reatividade.

Demiate et al. (1999) encontraram diferentes quantidades de ácidos orgânicos em amostras de polvilho azedo, sendo o ácido láctico o maior componente da acidez. Morrison et al. (1990) relataram que os ácidos orgânicos, incluindo hidroácidos como o ácido láctico são passíveis de oxidação. Os grupos alcoólicos primários dos hidroácidos se convertem em aldeídos e os secundários em cetonas.

4.1.2.2 Viscosidade da pasta

As características viscoamilográficas para o amido oxidado contendo a fração solúvel não demonstraram um comportamento específico quanto aos tratamentos, apesar de ocorrerem diferenças significativas. O reduzido efeito dos tratamentos sobre o amido, conforme foi verificado pela pobre expansão encontrada, foi limitante para o estudo de outras variáveis relacionadas ao processo.

4.2 Oxidação do amido com peróxido de hidrogênio

4.2.1 Amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa

4.2.1.1 Conteúdo de carbonila e carboxila

A avaliação do grau de oxidação do amido de mandioca fermentado com peróxido de hidrogênio foi realizada em amostras provenientes de 50 minutos de reação em decorrência de uma melhor adequação da metodologia empregada com as quantidades de grupos funcionais formados, facilitando a análise dos fatores que interferem no processo. As médias dos grupos carbonila e carboxila são apresentadas na **Tabela 22**. A análise estatística para o conteúdo de COH, de COOH e a soma dos mesmos não foi significativa, não mostrando efeito dos fatores para as condições do experimento, tornando impossível adequar modelo estatístico, como também, a obtenção de superfície de respostas representativos do processo. Os valores para os grupos COH variaram de 0,031 a 0,84 COH/100 GU, para os grupos de COOH oscilaram entre 0,34 e 0,067 COOH/100 GU e a soma dos referidos grupos variou de 0,072 a 0,115 COH + COOH/100 GU.

A ocorrência de valores muito próximos na avaliação do grau de oxidação, indica que podem existir variáveis não contempladas no experimento que poderiam afetar o processo, ou também, a inadequação dos níveis de um ou mais fatores que poderiam dificultar a ocorrência da reação. A reação do peróxido de hidrogênio sobre o amido é bastante complexa, e varia conforme as condições do meio, do oxidante e do tipo de carboidrato, sendo mais eficiente em pH alcalino (Isbell & Fhush, 1987).

Tabela 22. Conteúdo de carbonila (COH), carboxila (COOH) e total de oxidação do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			COH/ 100 GU	COOH/ 100 GU	Total
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)			
1P	0,70	3,00	25,0	0,031 ± 0,003	0,065 ± 0,002	0,096
2P	2,30	3,00	25,0	0,048 ± 0,005	0,067 ± 0,005	0,115
3P	0,70	7,00	25,0	0,032 ± 0,005	0,051 ± 0,012	0,083
4P	2,30	7,00	25,0	0,032 ± 0,009	0,060 ± 0,004	0,092
5P	0,70	3,00	40,0	0,038 ± 0,004	0,051 ± 0,006	0,089
6P	2,30	3,00	40,0	0,039 ± 0,006	0,038 ± 0,006	0,077
7P	0,70	7,00	40,0	0,032 ± 0,004	0,040 ± 0,007	0,072
8P	2,30	7,00	40,0	0,038 ± 0,005	0,040 ± 0,004	0,078
9P	1,50	5,00	32,5	0,040 ± 0,003	0,064 ± 0,002	0,109
10P	1,50	5,00	32,5	0,084 ± 0,002	0,064 ± 0,003	0,148
11P	1,50	5,00	32,5	0,074 ± 0,004	0,054 ± 0,003	0,128
12P	0,12	5,00	32,5	0,046 ± 0,010	0,034 ± 0,005	0,080
13P	2,89	5,00	32,5	0,062 ± 0,005	0,036 ± 0,004	0,098
14P	1,50	1,64	32,5	0,038 ± 0,005	0,049 ± 0,002	0,087
15P	1,50	8,36	32,5	0,054 ± 0,003	0,048 ± 0,002	0,102
16P	1,50	5,00	20,0	0,038 ± 0,006	0,041 ± 0,003	0,079
17P	1,50	5,00	45,0	0,056 ± 0,004	0,049 ± 0,006	0,105
Amido fermentado seco ao sol				0,071 ± 0,006	0,065 ± 0,008	0,136
Amido fermentado seco em estufa				0,044 ± 0,008	0,037 ± 0,007	0,081

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C); GU = glicose;

Os resultados representam médias de três determinações.

Entretanto, Parovuori et al. (1995) oxidando amido de batata com peróxido de hidrogênio na concentração de 2% da dispersão, encontraram melhor eficiência de oxidação em meio ácido.

4.2.1.2 Volume específico dos biscoitos

As médias para volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado DFS oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa são apresentados na **Tabela 23**. As análises de variância encontram-se nos **Anexos 6A, 6B e 6C**.

Observando-se os tratamentos ao longo do tempo, verifica-se que não ocorreram grandes diferenças nos volumes dos biscoitos, porém, os mesmos apresentaram pequeno extravasamento do seu interior (superfície fina, frágil e apresentando coloração mais escura), quando o pH da reação era de 3,00 e a concentração de peróxido estava em 2,30%, conforme exemplificado na **Figura 6** do item **4.1.1.2**. Para valores de pH próximos da neutralidade ou superiores, o volume dos biscoitos diminuiu drasticamente. Para valores muito baixos de pH, próximo a 1,64 (limite mínimo testado no experimento) o volume também tende a diminuir.

A análise de carboxila e carbonila apresentada no **item 4.2.1.1** não indicou efeito significativo dos fatores quanto a formação destes grupos funcionais. Apesar da constatação da ocorrência de oxidação nos níveis extremos de pH, através da quantificação de grupos funcionais COH e COOH, provavelmente, os sítios onde estes ocorreram ou os produtos secundários formados não possibilitaram um arranjo adequado que possibilitasse a expansão. Isbell & Frush (1987) apresentaram diversos mecanismos de degradação de sacarídeos pelo peróxido de hidrogênio, e informaram que a formação dos produtos da oxidação, bem como, a intensidade desta, são dependentes dos fatores que interferem na reação, como pH, concentração do reagente, temperatura e do tipo de substrato.

Tabela 23. Volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Volume específico dos biscoitos mL/g		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1P	0,70	3,00	25,0	11,30 ± 0,44	10,47 ± 0,32	9,73 ± 0,28
2P	2,30	3,00	25,0	13,07 ± 0,35	12,89 ± 0,55	12,95 ± 0,45
3P	0,70	7,00	25,0	4,59 ± 0,31	6,57 ± 0,46	5,26 ± 0,38
4P	2,30	7,00	25,0	6,40 ± 0,47	5,28 ± 0,38	3,68 ± 0,26
5P	0,70	3,00	40,0	11,95 ± 0,67	10,04 ± 0,44	9,72 ± 0,41
6P	2,30	3,00	40,0	9,93 ± 0,47	9,99 ± 0,42	11,74 ± 0,35
7P	0,70	7,00	40,0	11,21 ± 0,52	11,11 ± 0,47	11,11 ± 0,45
8P	2,30	7,00	40,0	5,26 ± 0,24	5,51 ± 0,39	5,81 ± 0,23
9P	1,50	5,00	32,5	10,68 ± 0,49	11,68 ± 0,47	13,49 ± 0,22
10P	1,50	5,00	32,5	11,24 ± 0,58	12,30 ± 0,43	11,13 ± 0,63
11P	1,50	5,00	32,5	11,40 ± 0,34	13,10 ± 0,63	13,00 ± 0,33
12P	0,12	5,00	32,5	13,57 ± 0,40	13,36 ± 0,48	11,88 ± 0,67
13P	2,89	5,00	32,5	9,61 ± 0,64	10,20 ± 0,34	9,29 ± 0,49
14P	1,50	1,64	32,5	10,19 ± 0,45	10,37 ± 0,31	8,29 ± 0,34
15P	1,50	8,36	32,5	4,25 ± 0,28	6,42 ± 0,30	5,78 ± 0,25
16P	1,50	5,00	20,0	10,23 ± 0,50	11,69 ± 0,36	11,34 ± 0,49
17P	1,50	5,00	45,0	10,81 ± 0,56	10,87 ± 0,27	9,21 ± 0,61
Amido fermentado seco em estufa				2,65 ± 0,30		
Amido fermentado seco ao sol				13,54 ± 0,45		

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de doze determinações.

Os maiores volumes específicos foram obtidos nos tratamentos 2-P, e 12-P nos três tempos estudados e nos pontos centrais (9-P, 10-P e 11-P) aos 50 minutos. Na avaliação visual da cor da crosta, interior do biscoito e a presença de extravasamento, os biscoitos provenientes dos pontos centrais aos 50 minutos de reação foram os que mais se aproximaram dos biscoitos oriundos do amido fermento seco ao sol (**Figura 9**). Os biscoitos provenientes dos tratamentos 2-Ps apresentaram extravasamento do interior e os oriundos dos tratamentos 12-Ps tiveram o interior oco ou com células demasiadamente grandes.

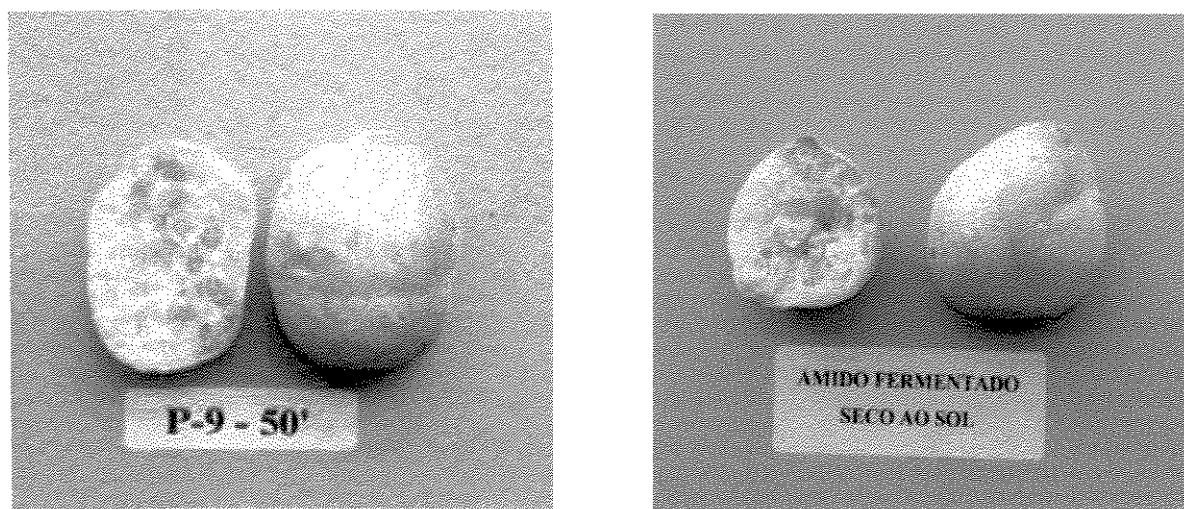
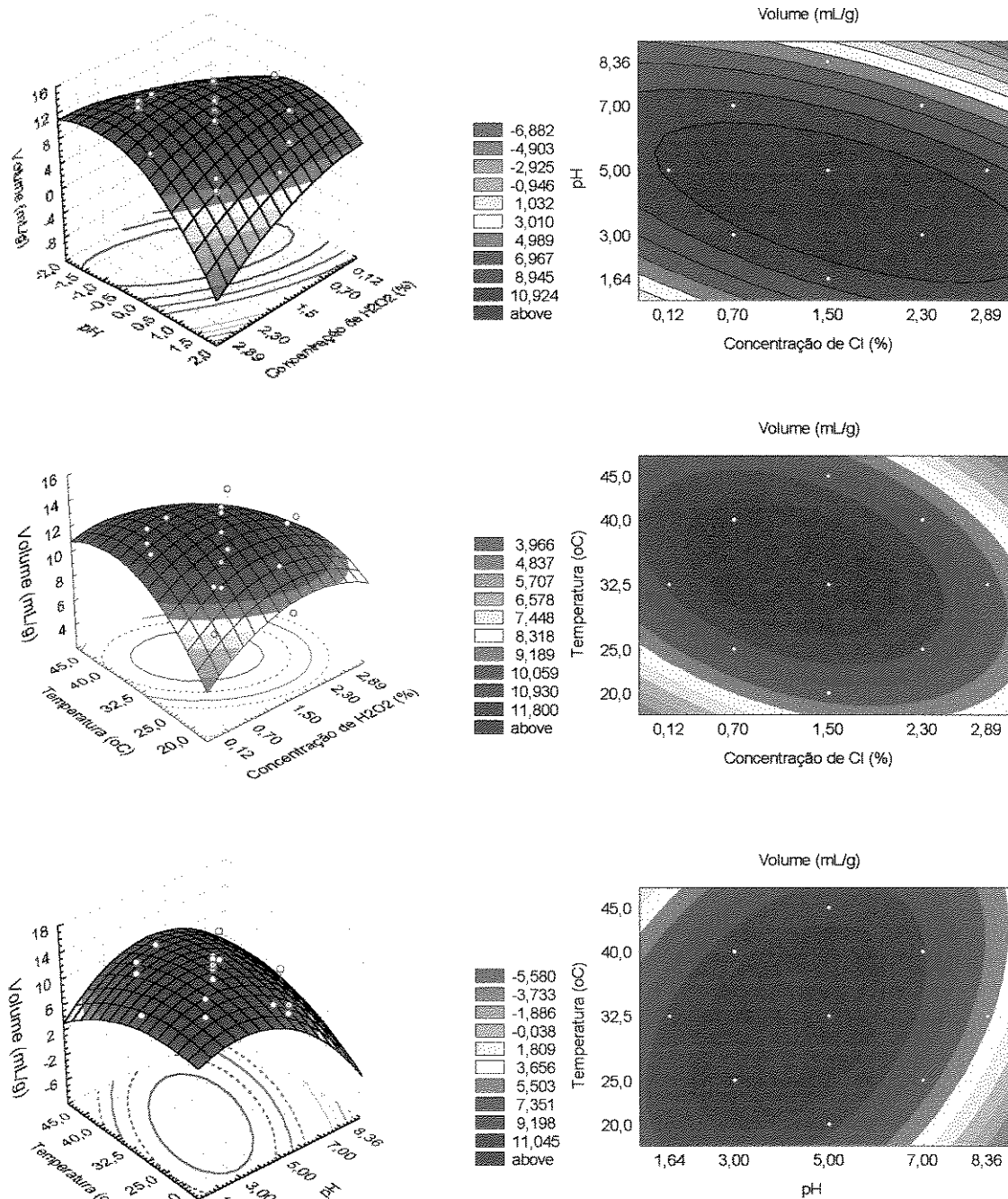


Figura 9. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa e com amido de mandioca fermentado seco ao sol.

Os gráficos de superfície para o volume específico dos biscoitos (**Figura 10**) foram elaborados com valores correspondentes aos 50 minutos de reação, haja vista ter sido o período que forneceu os melhores resultados para o volume específico associado a característica do interior e crosta dos biscoitos.

Na avaliação da volume específico dos biscoitos quando varia a concentração e o pH, verifica-se que os quando estes fatores estão nos seus maiores níveis ou nos menores, concomitantemente, o volume do biscoito tende a diminuir.



Para as variáveis fixas foi estabelecido o nível 0 (ponto central).

Figura 10. Efeito da concentração, do pH e da temperatura da reação no volume dos biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa.

Na combinação da concentração com a temperatura o mesmo efeito foi identificado. Já para o pH e a temperatura, o volume tende a diminuir quando um fator estiver num nível elevado e o outro no inferior e vice-versa. Pode-se observar que os maiores volumes foram obtidos quando os fatores estiveram próximos aos seus pontos centrais.

O volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado oxidado com peróxido de hidrogênio pode ser representado por modelos quadráticos, que além de propiciarem um bom ajuste com R^2 de 0,94; 0,88 e 0,80 aos 10, 30 e 50 minutos de reação, respectivamente, apresentaram boa predição com S de 10,25 aos 10 minutos, 2,81 aos 30 minutos e 2,87 aos 50 minutos (**Tabela 24**).

Tabela 24. Modelo de regressão e coeficientes de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para o volume específico dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Tempo (min)	Modelo	R^2	S
10	$y_i = 10,89 - 0,81 X_1 - 2,11 X_2 - 1,42 X_2^2 - 0,49 X_1 X_2 - 1,44 X_1 X_3$	0,94	10,25
30	$y_i = 11,80 - 0,71 X_1 - 1,57 X_2 - 1,56 X_2^2 - 0,54 X_3^2 - 1,15 X_1 X_2 - 0,84 X_1 X_3 + 1,03 X_2 X_3$	0,88	2,81
50	$y_i = 12,56 - 1,65 X_2 - 0,77 X_1^2 - 2,03 X_2^2 - 0,88 X_3^2 - 1,52 X_1 X_2 + 1,15 X_2 X_3$	0,80	2,87

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H_2O_2 /g de amido-b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação ($^{\circ}C$); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

4.2.1.3 Dureza dos biscoitos

As médias para dureza dos biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado DFS oxidado com peróxido de hidrogênio são apresentadas na **Tabela 25**.

Observa-se que a dureza dos biscoitos apresentou grande variabilidade, os maiores valores para esta característica (> 25.000 gf) foram verificados nos tratamentos onde o pH foi 7,00 ou superior, associados com uma baixa expansão, à exceção do tratamento 7-H.

Em vários tratamentos a dureza dos biscoitos ultrapassou a 25.000 gf, que é o limite máximo de leitura do texturômetro, não sendo possível a elaboração de um modelo estatístico para a resposta. Contudo, este é um parâmetro importante na avaliação na qualidade dos biscoitos, pois somente a presença de um volume específico elevado não garante uma textura adequada ao biscoito. Valores elevados de dureza normalmente são provenientes de biscoitos com baixo volume específico, entretanto, biscoitos que apresentaram boa expansão e que possuem a crosta pouco crocante, não se rompem com facilidade, apresentando dureza elevada. Baixos valores de dureza, estão geralmente associados a uma elevada expansão, o que normalmente ocasiona perfurações na crosta e/ou interior com células grandes ou totalmente oco.

4.2.1.4 Viscosidade da pasta

As características viscoamilográficas do amido tratado com peróxido de hidrogênio são apresentadas nas **Tabelas 26, 27 e 28** e os modelos de regressão, coeficiente de variação e significância da regressão nas **Tabelas 29, 30 e 31**. As análises de variância são apresentada nos **Anexos 7A, 7B, 7C, 7D, 7E, 7F, 7G, 7H e 7I**.

Tabela 25. Dureza dos biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Dureza dos biscoitos (gf)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1P	0,70	3,00	25,0	6.398 ± 1.238	10.270 ± 406	13.104 ± 986
2P	2,30	3,00	25,0	1.688 ± 326	2.782 ± 408	4.651 ± 1.321
3P	0,70	7,00	25,0	> 25.000	> 25.000	> 25.000
4P	2,30	7,00	25,0	> 25.000	> 25.000	> 25.000
5P	0,70	3,00	40,0	9.555 ± 719	9.822 ± 685	3.996 ± 598
6P	2,30	3,00	40,0	9.573 ± 596	6.316 ± 599	3.393 ± 683
7P	0,70	7,00	40,0	3.104 ± 567	6.548 ± 739	4.715 ± 1.208
8P	2,30	7,00	40,0	> 25.000	> 25.000	> 25.000
9P	1,50	5,00	32,5	5.131 ± 702	2.820 ± 288	1.513 ± 162
10P	1,50	5,00	32,5	2.168 ± 447	2.156 ± 420	4.288 ± 777
11P	1,50	5,00	32,5	2.301 ± 125	1.918 ± 212	2.011 ± 598
12P	0,12	5,00	32,5	1.428 ± 166	1.378 ± 209	2.433 ± 655
13P	2,89	5,00	32,5	1.974 ± 394	2.660 ± 462	3.611 ± 996
14P	1,50	1,64	32,5	5.138 ± 601	8.256 ± 960	5.630 ± 1.286
15P	1,50	8,36	32,5	> 25.000	> 25.000	> 25.000
16P	1,50	5,00	20,0	2.780 ± 735	2.495 ± 406	2.125 ± 270
17P	1,50	5,00	45,0	2.963 ± 692	7.361 ± 320	10.686 ± 835
Amido fermentado seco em estufa					> 25.000	
Amido fermentado seco ao sol					2.431 ± 302	

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de doze determinações.

Tabela 26. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima	Final
1P	0,70	3,00	25,0	267,3 ± 4,4	90,5 ± 3,6	108,6 ± 3,7
2P	2,30	3,00	25,0	265,0 ± 4,1	95,1 ± 3,5	111,3 ± 2,3
3P	0,70	7,00	25,0	267,3 ± 4,1	96,8 ± 2,9	127,3 ± 3,4
4P	2,30	7,00	25,0	267,1 ± 5,1	100,6 ± 4,7	133,9 ± 3,6
5P	0,70	3,00	40,0	306,8 ± 5,7	74,9 ± 3,8	94,1 ± 4,0
6P	2,30	3,00	40,0	293,6 ± 5,2	72,8 ± 3,6	88,2 ± 4,6
7P	0,70	7,00	40,0	275,3 ± 4,7	101,6 ± 4,4	122,3 ± 2,2
8P	2,30	7,00	40,0	271,0 ± 3,7	107,8 ± 3,1	136,8 ± 0,3
9P	1,50	5,00	32,5	257,8 ± 1,0	97,7 ± 2,8	119,9 ± 3,7
10P	1,50	5,00	32,5	261,0 ± 4,4	98,3 ± 3,7	118,1 ± 3,9
11P	1,50	5,00	32,5	266,1 ± 5,6	95,2 ± 2,5	113,4 ± 3,6
12P	0,12	5,00	32,5	265,1 ± 3,5	101,3 ± 4,0	120,2 ± 0,4
13P	2,89	5,00	32,5	257,8 ± 4,6	94,6 ± 4,3	116,7 ± 4,7
14P	1,50	1,64	32,5	281,8 ± 6,2	86,3 ± 2,2	107,9 ± 3,2
15P	1,50	8,36	32,5	257,5 ± 3,6	109,2 ± 3,0	143,7 ± 3,6
16P	1,50	5,00	20,0	253,8 ± 4,1	103,4 ± 2,1	126,7 ± 3,0
17P	1,50	5,00	45,0	264,3 ± 6,1	92,8 ± 4,2	113,0 ± 2,5
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Tabela 27. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima	Final
1P	0,70	3,00	25,0	286,1 ± 6,3	80,6 ± 5,2	97,8 ± 3,5
2P	2,30	3,00	25,0	278,3 ± 5,3	82,2 ± 2,3	100,0 ± 3,4
3P	0,70	7,00	25,0	277,3 ± 4,6	112,4 ± 2,4	138,3 ± 3,1
4P	2,30	7,00	25,0	289,1 ± 3,2	105,8 ± 3,6	136,7 ± 3,6
5P	0,70	3,00	40,0	305,4 ± 2,3	67,2 ± 3,6	82,7 ± 3,9
6P	2,30	3,00	40,0	289,3 ± 5,7	60,6 ± 4,2	74,2 ± 4,5
7P	0,70	7,00	40,0	288,5 ± 3,1	116,5 ± 4,0	139,7 ± 4,0
8P	2,30	7,00	40,0	255,9 ± 2,3	98,9 ± 2,0	129,2 ± 3,5
9P	1,50	5,00	32,5	259,7 ± 1,2	94,3 ± 2,8	113,8 ± 3,0
10P	1,50	5,00	32,5	257,0 ± 2,1	89,6 ± 1,3	108,9 ± 3,0
11P	1,50	5,00	32,5	265,5 ± 4,3	89,6 ± 2,1	110,2 ± 2,5
12P	0,12	5,00	32,5	279,0 ± 4,0	99,5 ± 3,4	120,5 ± 4,1
13P	2,89	5,00	32,5	260,1 ± 4,9	94,6 ± 3,2	114,5 ± 4,5
14P	1,50	1,64	32,5	283,4 ± 4,1	87,3 ± 2,4	105,5 ± 2,7
15P	1,50	8,36	32,5	254,8 ± 3,6	110,8 ± 4,1	146,9 ± 3,2
16P	1,50	5,00	20,0	258,5 ± 5,6	100,0 ± 3,6	121,8 ± 3,3
17P	1,50	5,00	45,0	278,8 ± 5,4	91,2 ± 4,3	109,7 ± 2,6
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Tabela 28. Características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Viscosidade da pasta (RVU)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	Máxima	Mínima	Final
1P	0,70	3,00	25,0	288,4 ± 4,7	74,8 ± 2,6	77,3 ± 2,8
2P	2,30	3,00	25,0	291,8 ± 5,2	82,0 ± 3,5	98,6 ± 3,5
3P	0,70	7,00	25,0	265,3 ± 3,8	103,8 ± 3,5	133,1 ± 4,5
4P	2,30	7,00	25,0	263,8 ± 2,3	100,0 ± 3,1	132,9 ± 3,1
5P	0,70	3,00	40,0	297,2 ± 5,2	54,2 ± 2,3	71,3 ± 3,6
6P	2,30	3,00	40,0	290,2 ± 4,0	54,2 ± 2,5	66,8 ± 3,0
7P	0,70	7,00	40,0	285,8 ± 2,2	108,1 ± 2,5	132,6 ± 3,7
8P	2,30	7,00	40,0	263,8 ± 6,3	100,3 ± 4,6	125,7 ± 3,4
9P	1,50	5,00	32,5	258,3 ± 1,9	92,2 ± 2,8	111,1 ± 2,6
10P	1,50	5,00	32,5	259,2 ± 4,3	89,0 ± 3,5	106,5 ± 3,2
11P	1,50	5,00	32,5	262,6 ± 4,8	86,3 ± 3,5	98,4 ± 2,8
12P	0,12	5,00	32,5	285,0 ± 3,9	94,9 ± 3,4	112,4 ± 3,6
13P	2,89	5,00	32,5	260,1 ± 3,1	88,5 ± 3,4	109,7 ± 2,3
14P	1,50	1,64	32,5	287,6 ± 5,4	82,3 ± 4,7	100,6 ± 4,6
15P	1,50	8,36	32,5	256,9 ± 0,9	105,8 ± 0,1	138,3 ± 1,3
16P	1,50	5,00	20,0	264,8 ± 5,3	100,8 ± 4,7	121,8 ± 4,3
17P	1,50	5,00	45,0	278,8 ± 1,1	82,4 ± 1,5	99,4 ± 1,2
Amido fermentado seco em estufa				279,0 ± 5,2	96,3 ± 2,3	140,7 ± 3,3
Amido fermentado seco ao sol				263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

A viscosidade máxima aos 10 minutos variou de a 253,8 a 306,8 RVU, aos 30 minutos variou de 254,8 a 305,4 RVU e aos 50 minutos a variação situou-se entre 256,9 e 297,2 RVU. Pode-se verificar que os pontos centrais apresentaram, para todos os tempos, viscosidades máximas próximas ao valor do amido fermentado seco ao sol e somente aos 50 minutos ocorreu um ajuste adequado do modelo com R^2 de 0,91 e S de 3,69. Observa-se para todos os tempos que a oxidação com peróxido de hidrogênio apresentou uma baixa interferência na viscosidade máxima (**Tabelas 26, 27 e 28**).

A viscosidade mínima evidenciou melhor o efeito dos tratamentos do que a viscosidade máxima, gerando modelos com coeficiente de determinação elevados e com ótima predição. Os modelos lineares foram os que melhor se ajustaram com R^2 de 0,94 e S de 7,28 aos 10 minutos com valores de viscosidade entre 109,2 e 72,8 RVU, aos 30 minutos o R^2 foi de 0,99 e S de 30,13, com valores variando entre 116,5 e 60,6 RVU. Para o tempo de 50 minutos, o R^2 foi de 0,96 e S de 20,07 com valores entre 108,1 e 54,2 RVU. Como pode ser visto nas **Tabelas 29, 30 e 31**, a concentração, o pH a temperatura e suas interações interferiram significativamente na variável. Para todos os tempos de tratamento, quando a concentração e a temperatura foram elevadas e o pH baixo, a viscosidade mínima apresentou os valores mais baixos. Observa-se também que dentro de uma mesma condição, ao longo do tempo, a viscosidade mínima também diminuiu (**Tabelas 26, 27 e 28**), evidenciando que as condições que interferem na oxidação podem ser avaliadas com eficácia pela análise de viscosidade mínima, pois esta variável é suficientemente sensível para avaliar pequenas modificações no grânulo de amido provocadas pela oxidação, indicando que o grânulo de amido submetido a um processo oxidativo com peróxido de hidrogênio é bastante sensível à manutenção de temperaturas elevadas com agitação mecânica.

A viscosidade final também demonstrou o efeito da oxidação sobre o amido; sendo que o modelo linear foi o que melhor se ajustou para os três tempos de reação, com R^2 de 0,95; 1,00 e 0,93 para uma significância de 9,91; 48,03 e 11,37 para os tempos de 10, 30 e 50 minutos, respectivamente (**Tabelas 29, 30 e 31**).

Aos 10 minutos a viscosidade final situou-se entre 143,7 e 88,2 RVU, aos 30 minutos entre 146,9 e 74,2 RVU e aos 50 minutos entre 138,3 e 66,8 RVU. A concentração,

o pH e a temperatura exerceram efeito significativo na resposta. Observa-se que nos tratamentos em que o pH foi neutro ou levemente alcalino a viscosidade final apresentou seus maiores valores (**Tabelas 26, 27 e 28**), indicando uma maior tendência à retrogradação, o sugere um menor rompimento das ligações glicosídicas do amido. Também verificou-se que em concentrações e temperaturas mais elevadas, a viscosidade final tende a diminuir.

Tabela 29. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 263,3 - 6,8 X_2 + 7,2 X_3 + 2,3 X_1^2 + 5,2 X_2^2 - 7,0 X_2X_3$	0,69	2,03
Mínima	$y_i = 93,8 + 1,6 X_1 + 9,2 X_2 - 3,2 X_3 + 6,2 X_2X_3$	0,94	7,28
Final	$y_i = 115,8 + 14,8 X_2 - 5,0 X_3 + 3,1 X_1X_2 + 4,5 X_2X_3$	0,95	9,91

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H_2O_2 /g de amido-b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação ($^{\circ}C$); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

Tabela 30. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 259,8 - 5,6 X_1 - 7,1 X_2 + 3,1 X_3 + 6,3 X_1^2 + 6,1 X_2^2 + 6,00 X_3^2 - 6,6 X_1X_3 - 6,6 X_2X_3$	0,74	1,12
Mínima	$y_i = 90,7 - 3,7 X_1 + 17,9 X_2 - 4,7 X_3 - 2,4 X_1X_2 - 2,4 X_1X_3 + 4,0 X_2X_3$	0,99	30,13
Final	$y_i = 111,9 - 2,3 X_1 + 23,6 X_2 - 5,9 X_3 - 2,5 X_1X_3 + 4,4 X_2X_3$	1,00	48,03

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H_2O_2 /g de amido-b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação ($^{\circ}C$); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

Tabela 31. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) para as características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

Viscosidade	Modelo	R^2	S
Máxima	$y_i = 259,5 - 5,1 X_1 - 10,3 X_2 + 3,8 X_3 + 6,2 X_1^2 + 6,1 X_2^2 + 5,9 X_3^2 - 2,5 X_1 X_2 - 3,9 X_1 X_3$	0,91	3,69
Mínima	$y_i = 85,9 + 18,4 X_2 - 5,5 X_3 + 6,6 X_2 X_3$	0,96	20,07
Final	$y_i = 104,9 + 26,3 X_2 - 5,7 X_3$	0,93	11,37

y_i = função da resposta genérica; X_1 = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H_2O_2 /g de amido-b.s.); X_2 = pH; X_3 = temperatura de reação ($^{\circ}C$); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

4.2.1.5 Dureza do gel

A dureza do gel do amido de mandioca fermentado oxidado com peróxido de hidrogênio é apresentada na **Tabela 32**.

Na **Tabela 33** estão apresentados os modelos de regressão, coeficiente de variação e significância da regressão. As análises de variância são apresentados nos anexos **8A** e **8B**. Verifica-se pela análise dos modelos de regressão (**Tabela 33**) que o melhor ajuste foi encontrado aos 50 minutos de reação, onde R^2 foi de 0,82 e o S de 5,90. O fator que mais interferiu na resposta foi o pH, e a sua interação com a temperatura. A dureza do gel aos 30 minutos não apresentou resposta significativa a ação dos fatores da reação. Pode-se observar que quando o pH esteve nos níveis mais baixos e no decorrer do tempo, a dureza do gel diminuiu. Estes resultados estão de acordo com relatos de Floor et al.,1989; Parovuori et al., 1995, que na oxidação de amido com peróxido de hidrogênio, em pH baixo, onde é maior a oxidação, a dureza do gel diminuiu. As diferenças na gelificação podem ser explicadas não só pela intensidade da oxidação através da introdução de grupos carbonila e carboxila e da despolimerização, como também, pelas diferentes formas de atuação do peróxido de hidrogênio quando variam as condições da reação, atuando em

diferentes sítios das unidades básicas que compõem o amido e gerando assim uma diversidade de produtos que interagem entre si por ocasião da gelatinização.

Tabela 32. Dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Ensaio	Var. Independentes			Dureza do gel (g)		
	C (X ₁)	F (X ₂)	T (X ₃)	10 min	30 min	50 min
1P	0,70	3,00	25,0	114,1 ± 7,5	89,5 ± 5,2	93,5 ± 6,2
2P	2,30	3,00	25,0	107,4 ± 9,1	84,4 ± 4,5	78,6 ± 5,2
3P	0,70	7,00	25,0	85,6 ± 4,1	90,4 ± 4,6	96,6 ± 5,3
4P	2,30	7,00	25,0	107,3 ± 6,4	98,3 ± 5,4	89,3 ± 2,5
5P	0,70	3,00	40,0	90,8 ± 12,4	67,9 ± 6,7	65,6 ± 4,2
6P	2,30	3,00	40,0	76,0 ± 6,3	55,6 ± 1,6	52,6 ± 2,8
7P	0,70	7,00	40,0	123,9 ± 4,2	107,1 ± 6,2	104,4 ± 4,9
8P	2,30	7,00	40,0	110,1 ± 5,3	93,9 ± 4,3	120,1 ± 6,2
9P	1,50	5,00	32,5	116,4 ± 7,5	116,4 ± 6,4	101,3 ± 6,9
10P	1,50	5,00	32,5	117,1 ± 10,1	86,6 ± 2,1	88,4 ± 5,3
11P	1,50	5,00	32,5	105,1 ± 6,5	111,3 ± 7,2	98,8 ± 6,4
12P	0,12	5,00	32,5	122,1 ± 8,5	123,7 ± 8,2	86,9 ± 5,5
13P	2,89	5,00	32,5	102,4 ± 6,3	102,3 ± 6,3	97,2 ± 5,7
14P	1,50	1,64	32,5	84,8 ± 4,7	92,9 ± 2,7	79,9 ± 3,7
15P	1,50	8,36	32,5	104,2 ± 4,9	116,0 ± 5,7	111,8 ± 6,4
16P	1,50	5,00	20,0	125,1 ± 6,7	118,3 ± 7,6	113,2 ± 5,9
17P	1,50	5,00	45,0	125,0 ± 8,5	105,7 ± 6,4	91,8 ± 3,6
Amido fermentado seco em estufa				90,2 ± 4,5		
Amido fermentado seco ao sol				100,0 ± 1,3		

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C);

Os resultados representam médias de duas determinações.

Tabela 33. Modelo de regressão, coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão (S) da dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa

Tempo (min)	Modelo	R^2	S
10	$y_i = 113,7 + 5,2 X_2 - 8,5 X_2^2 - 5,5 X_1 X_3 + 12,00 X_2 X_3$	0,74	3,50
50	$y_i = 89,9 + 15,0 X_2 + 11,6 X_2 X_3$	0,82	5,90

C = concentração de peróxido de hidrogênio (% de H_2O_2 /g de amido-b.s.); F = pH; T = temperatura da reação (°C); $p \leq 0,10$ (nível de probabilidade do teste F).

4.2.2 Amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio e seco em estufa

4.2.2.1 Volume específico dos biscoitos

Analisando os resultados apresentados na **Tabela 34**, verifica-se que os maiores volumes específicos dos biscoitos foram obtidos quando a concentração de peróxido de hidrogênio foi a mais elevada (2,30%) e o tempo de 50 minutos. O aumento do tempo e/ou concentração do oxidante proporcionou o aumento do volume específico dos biscoitos. Para a oxidação do amido desprovido da fração solúvel (**item 4.2.1.2**), concentrações bem inferiores do reagente promoviam elevada expansão. Os componentes da fração solúvel do amido de mandioca fermentado exercem papel importante na oxidação do amido de mandioca fermentado, interferindo de forma negativa na oxidação com vista ao desenvolvimento da propriedade de expansão. Cereda; Nunes & Vilpoux (1995) relataram que o polvilho azedo produzido em 33 indústrias localizadas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, no ano de 1993, tiveram composição química variada. A acidez variou de 0,68 a 10,88%, o pH de 3,48 a 6,42, a proteína de 0,13 a 1,6%, a matéria graxa de 0,09 a 0,26%, as cinzas de 0,11 a 0,38%, as fibras de 0,11 a 0,92% e o amido de

94,06 a 96,74%. Plata-Olviedo (1991) analisando amido de mandioca nativo industrial e duas marcas de polvilho azedo, verificou que o amido nativo apresentou 0,03% de proteína e os amidos fermentados valores de 0,21 e 0,25%.

Tabela 34. Volume específico dos biscoitos e características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, contendo a fração solúvel em água, oxidado com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos de reação e seco em estufa¹

Concentração de H ² O ² (%/g amido-b.s.)	Tempo (min)	Volume específico dos biscoitos (mL/g) ²	Viscosidade da pasta (RVU) ³		
			Máxima	Mínima	Final
0,70	10	4,31 ± 0,24 ^e	268,7 ± 2,4 ^{cd}	91,4 ± 1,3 ^b	122,4 ± 2,8 ^{ab}
0,70	30	4,62 ± 0,49 ^e	307,7 ± 0,1 ^a	98,1 ± 0,2 ^a	126,2 ± 0,5 ^a
0,70	50	6,08 ± 0,40 ^d	284,5 ± 1,5 ^{bc}	92,3 ± 1,1 ^{ab}	118,4 ± 0,8 ^{ab}
1,50	10	4,40 ± 0,32 ^e	261,3 ± 1,3 ^d	89,3 ± 1,1 ^{bc}	122,0 ± 1,6 ^{ab}
1,50	30	4,36 ± 0,25 ^e	262,4 ± 0,2 ^d	84,8 ± 0,3 ^c	111,0 ± 0,6 ^b
1,50	50	6,91 ± 0,40 ^c	288,5 ± 1,2 ^b	86,4 ± 1,2 ^c	112,0 ± 4,9 ^b
2,30	10	7,73 ± 0,36 ^b	266,4 ± 0,2 ^d	93,3 ± 0,2 ^{ab}	119,4 ± 0,9 ^{ab}
2,30	30	7,79 ± 0,20 ^b	267,0 ± 4,9 ^{cd}	89,9 ± 1,5 ^{bc}	114,2 ± 3,8 ^b
2,30	50	9,25 ± 0,11 ^a	276,0 ± 4,0 ^c	94,4 ± 4,2 ^{ab}	118,9 ± 5,2 ^{ab}
Amido fermentado seco ao sol		13,54 ± 0,45	263,3 ± 3,2	71,4 ± 1,7	99,2 ± 1,9

¹ pH de 5,00 e temperatura de 32,5°C;

² Média de 12 determinações;

³ Média de 6 determinações;

Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey (p ≤ 0,10).

4.2.2.2 Viscosidade da pasta

As características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel oxidado com peróxido de hidrogênio não demonstraram comportamento específico quanto a aplicação dos tratamentos. Estes resultados são decorrentes da baixa oxidação que pode ser avaliada pelo baixo volume específico dos biscoitos. A viscosidade mínima e a viscosidade final são bastante sensíveis as modificações no amido, no entanto, mesmo aplicando uma concentração mais elevada, não se verificou nenhuma alteração nessas características, o que sugere que para conseguir a mesma expansão do amido desprovido da fração solúvel em água será necessário aumentar a concentração de reagente, tempo de reação e temperatura até atingir uma combinação adequada. Plata-Olviedo 1998; Camargo, 1988, verificaram que o amido fermentado seco em estufa apresentou viscosidade da pasta maior do que o amido seco ao sol, indicando que queda da viscosidade do amido durante a secagem é um fenômeno ligado a modificação que proporciona a obtenção da capacidade de expansão

4.3 Efeito da fração solúvel em água sobre o amido de mandioca fermentado seco ao sol e sobre o amido oxidado e seco artificialmente

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares (item 3.3.1) e nos experimentos descritos nos itens 4.1 e 4.2, foi possível verificar que a fração solúvel do amido de mandioca fermentado interferiu na reação de oxidação. O presente experimento objetivou estudar o papel da fração solúvel em água na secagem solar do amido de mandioca fermentado natural e na secagem artificial do amido oxidado quimicamente, no desenvolvimento da propriedade de expansão. As amostras de amido fermentado desprovidas da fração solúvel (DFS), com ou sem ajuste de pH para 3,5, juntamente com padrão (amido de mandioca fermentado contendo a fração solúvel) foram secos ao sol.

As amostras de amido DFS, oxidadas com hipoclorito de sódio e com peróxido

de hidrogênio foram submetidas a três condições de secagem: sem a reposição da fração solúvel, sem a reposição da fração solúvel com ajuste de pH para 3,5 e com a reposição da fração solúvel.

4.3.1 Volume específico e dureza dos biscoitos

A análise do volume específico dos biscoitos (**Tabela 35**) mostra que todos os amidos oxidados quimicamente apresentaram valores elevados, próximos ao fornecido pelo amido fermentado seco ao sol. O amido fermentado seco ao sol e o oxidado com peróxido de hidrogênio com a reposição da fração solúvel em água foram os que apresentaram maiores valores, 13,54 e 12,92 mL/g, respectivamente.

Pode-se constatar que a utilização de oxidantes propicia uma expansão próxima à do amido fermentado seco ao sol, independente da reposição da fração solúvel em água ou o ajuste do pH. Já os amidos que foram secos ao sol apresentaram diferenças significativas quanto a correção do pH e da reposição ou não da fração solúvel em água. O amido desprovido da fração solúvel em água (DFS) seco ao sol apresentou volume específico de 5,15 mL/g; quando foi corrigido o pH para 3,5 o volume específico aumentou para 9,56 mL/g, demonstrando a necessidade do pH ácido para que a radiação solar promova as modificações necessárias ao desenvolvimento da propriedade de expansão.

Plata-Olviedo (1998) constatou que durante a secagem do amido de mandioca fermentado com radiação ultravioleta era necessário a presença de ácidos orgânicos para a obtenção de uma boa expansão dos biscoitos. Entretanto, com retirada destes ácidos através de metanol, após a secagem, verificou que a propriedade de expansão não foi alterada.

Camargo et al. (1988) sugeriram que os ácidos orgânicos adsorvidos pelo amido fermentado seco ao sol poderiam evaporar-se durante o cozimento da massa, ajudando, juntamente com o vapor de água, na expansão do biscoito. Já Mestres & Rouau (1997) sugeriram que se, o ácido láctico tem alguma influência na propriedade de expansão do

amido de mandioca fermentado seco ao sol, seria de maneira indireta, através de produtos de sua degradação.

Tabela 35. Influência da fração solúvel em água no volume e na dureza dos biscoitos, no pH e na acidez do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol¹

Ensaio	Volume específico dos biscoitos (mL/g) ²	Dureza dos biscoitos (gf) ²	pH ³	Acidez (meq/100g b.s.) ³
Amido (DFS) seco ao sol	5,15 ± 0,30 ^e	19.825 ± 614 ^a	4,82 ^a	0,76 ± 0,01 ^d
Amido (DFS) seco ao sol – pH 3,5	9,56 ± 0,42 ^d	10.383 ± 891 ^b	4,15 ^b	0,86 ± 0,03 ^d
Amido oxidado (NaOCl)	12,03 ± 0,39 ^{bc}	4.137 ± 703 ^{cd}	3,98 ^c	0,97 ± 0,03 ^{cd}
Amido oxidado (NaOCl) – pH 3,5	10,98 ± 0,53 ^c	651 ± 108 ^f	3,88 ^d	1,13 ± 0,07 ^c
Amido oxidado (NaOCl) + FSA	12,66 ± 0,42 ^b	5.077 ± 902 ^c	3,59 ^f	6,28 ± 0,04 ^b
Amido oxidado (H ₂ O ₂)	11,10 ± 0,54 ^c	3.526 ± 488 ^d	4,77 ^a	0,83 ± 0,04 ^d
Amido oxidado (H ₂ O ₂) – pH 3,5	11,51 ± 0,32 ^c	4.786 ± 557 ^c	4,17 ^b	0,92 ± 0,07 ^d
Amido oxidado (H ₂ O ₂) + FSA	12,94 ± 0,50 ^{ab}	2.065 ± 168 ^e	3,70 ^e	6,58 ± 0,04 ^a
Amido fermentado seco ao sol	13,54 ± 0,45 ^a	2.431 ± 302 ^e	3,88 ^d	6,71 ± 0,12 ^a

¹ Oxidação com hipoclorito de sódio = concentração de cloro ativo de 0,50%/g amido (b.s.), pH de 3,60, temperatura de 40,0°C e tempo de 30 minutos;

Oxidação com peróxido de hidrogênio = concentração de peróxido de hidrogênio de 1,50%/g amido (b.s.), pH de 5,00, temperatura de 32,5°C e tempo de 50 minutos;

² Média de 12 determinações;

³ Média de 9 determinações;

DFS= desprovido da fração solúvel em água; FS = fração solúvel em água;

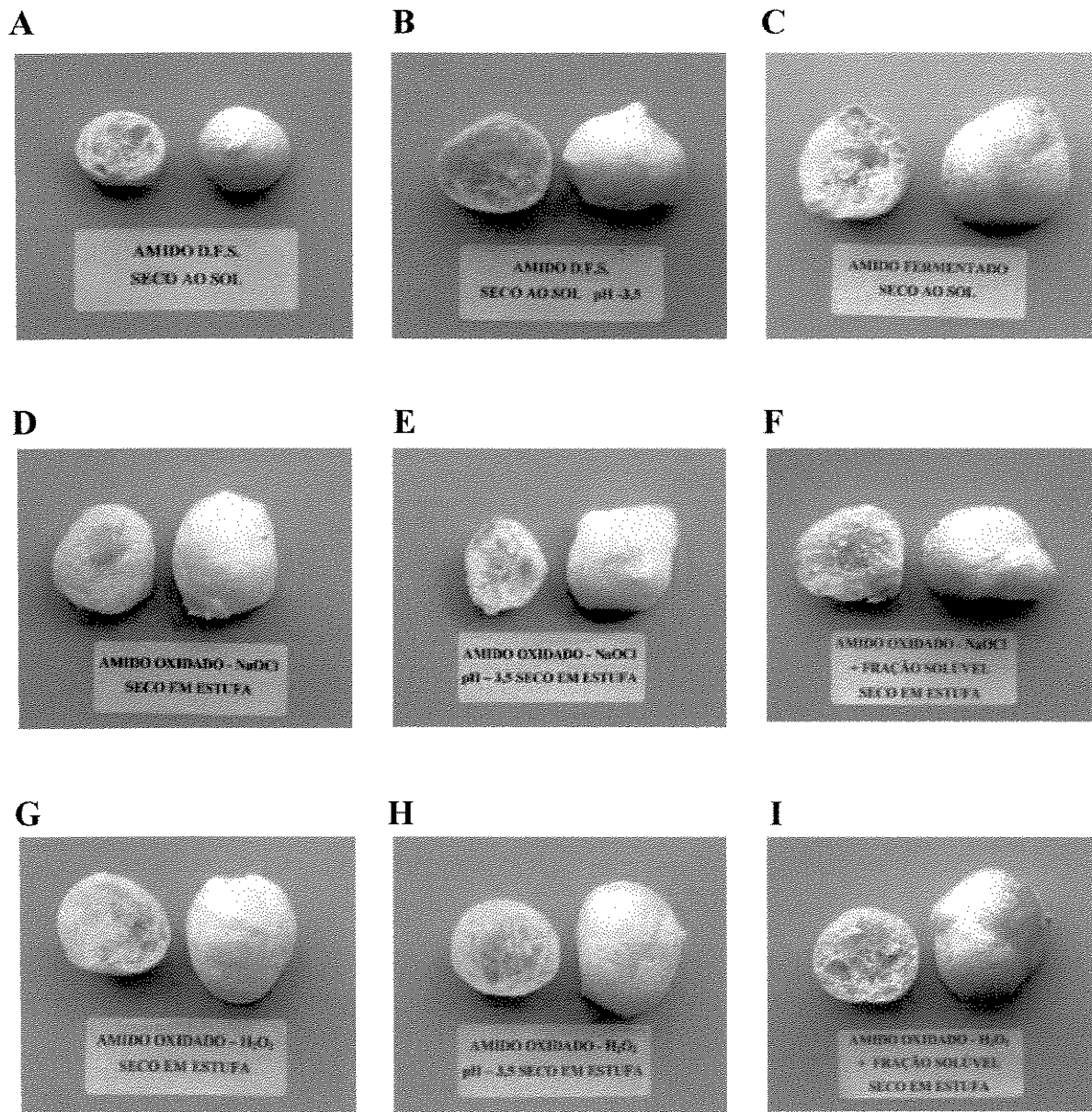
Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey (p ≤ 0,10).

Na **Figura 11** são apresentados os biscoitos elaborados a partir de amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e a partir de amido de mandioca fermentado seco ao sol.

Observa-se que amidos oxidados com reposição da fração solúvel em água e o polvilho azedo produziram biscoitos com coloração semelhante, levemente dourada, os demais produziram biscoitos de coloração branca. A presença de substâncias de baixo peso molecular como ácidos, oligossacarídeos e substâncias nitrogenadas podem ser as responsáveis pela coloração amarelada observada nos biscoitos de polvilho azedo após o forneamento. Cereda, Nunes & Vilpoux (1995) relatam que em amostras de polvilho azedo proveniente do estado de Minas Gerais, a quantidade de proteína situou-se entre 0,13 e 0,95%. Plata-Olviedo (1991) encontrou valores de 0,45 e 0,42% de proteína para amostras de polvilho azedo e 0,03% para o polvilho nativo industrial (doce).

Mestres & Rouau (1997) analisaram o amido de mandioca fermentado e verificaram que o conteúdo de nitrogênio não mudou durante a secagem, sendo da ordem de 0,4 g de N/Kg de amido. Os polissacarídeos não amídicos, foram da ordem de 6,4 g/Kg no amido fermentado e 5,8 g/Kg no não fermentado. Os polissacarídeos provenientes do amido fermentado, após hidrólise, produziram principalmente glicose (> 900 g/Kg), e em quantidades bem inferiores de raminose (4 g/Kg), ribose (1,5 g/Kg) e traços de arabinose e xilose. Entretanto, segundo os autores, a capacidade de expansão do amido de mandioca fermentado seco ao sol não estaria relacionada a presença desses polissacarídeos e sim a presença de ácido láctico.

Quanto à dureza dos biscoitos, (**Tabela 35**) o amido DFS seco ao sol foi o que apresentou maior valor, 19.825 ± 614 gf. Entretanto, quando o pH foi ajustado para 3,5 a dureza diminuiu para 10.383 ± 891 gf, correspondendo a um aumento do volume específico. O amido oxidado com peróxido de hidrogênio com a reposição da fração solúvel em água apresentou dureza dos biscoitos de 2.065 gf, semelhante à do amido fermentado seco ao sol cuja dureza foi de 2.431gf.



A- Amido DFS seco ao sol; **B-** Amido DFS, com pH para 3,5 e seco ao sol; **C-** Amido fermentado seco ao sol; **D-** Amido oxidado com NaOCl e seco em estufa; **E-** Amido oxidado com NaOCL com pH 3,5 e seco em estufa; **F-** Amido oxidado com NaOCL, adicionado da fração solúvel e seco em estufa; **G-** Amido oxidado com H_2O_2 e seco em estufa; **H-** Amido oxidado com H_2O_2 com pH 3,5 e seco em estufa; **I-** Amido oxidado com H_2O_2 , adicionado da fração solúvel e seco em estufa;

Figura 11. Biscoitos elaborados a partir de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e a partir de amido de mandioca fermentado seco ao sol.

O amido oxidado com hipoclorito de sódio com ajuste de pH para 3,5 apresentou um baixo valor para dureza (651 gf). Entretanto, esse comportamento não foi verificado no amido oxidado com peróxido de hidrogênio que teve o pH ajustado para 3,5 e apresentou dureza de 3.526 gf, demonstrando que os dois oxidantes mesmo desenvolvendo a capacidade de expansão, atuam de forma diferenciada sobre o amido, originando produtos com características diferentes.

Pelos resultados apresentados, fica evidente que a fração solúvel em água do amido de mandioca fermentado é fundamental para o desenvolvimento da capacidade de expansão do amido seco ao sol. Porém, a afirmação de que somente o ácido láctico seria o responsável pela expansão não pode ser confirmada, pois o simples abaixamento do pH foi responsável pelo aumento de 85,6 % no volume específico dos biscoitos produzidos com o amido fermentado desprovido da fração solúvel e seco ao sol.

Essas evidências, sugerem que a presença de ácidos, além de possibilitar a introdução de grupos carbonila e carboxila pela redução do pH, pode promover uma hidrólise do amido propiciando a formação de compostos de diferentes pesos moleculares que teriam importância fundamental na propriedade de expansão.

Para os amidos oxidados e secos em estufa, a presença da fração solúvel em água teve pouca influência na expansão durante o forneamento, o que seria explicável devido às transformações necessárias para o desenvolvimento dessa propriedade já terem ocorrido anteriormente à secagem. No entanto, quando se analisa a dureza dos biscoitos, bem como, a sua aparência, a fração solúvel tem papel importante nestas características, pois os componentes como carboidratos de baixo peso molecular, ácidos e compostos nitrogenados são muito reativos, principalmente quando expostos ao calor como ocorre no momento de assar os biscoitos. Este fato pode ser verificado pela coloração dos biscoitos.

4.3.2 pH e acidez titulável

O comportamento do pH e da acidez titulável, pode ser avaliado pelos dados da **Tabela 35**. Observa-se que os amidos em que o pH foi corrigido para 3,5 com HCl, tiveram aumento do pH por ocasião da secagem solar ou em estufa, fato decorrente da volatilização do HCl. Os amidos com reposição da fração solúvel em água após a oxidação e o polvilho azedo apresentaram os valores mais baixos de pH e mais elevados de acidez titulável.

4.3.3 Viscosidade da pasta

A viscosidade máxima dos amidos (**Tabela 36**) apresentou diferenças significativas entre os tratamentos. O amido fermentado DFS seco ao sol apresentou viscosidade de 264,6 RVU, semelhante a viscosidade do amido fermentado integral seco ao sol que foi de 263,3 RVU, no entanto, quando o pH do amido DFS foi corrigido para 3,5 e promoveu-se a secagem ao sol, a viscosidade caiu para 156,7 RVU, evidenciando uma degradação na estrutura do amido pela adição do ácido. Observa-se também uma grande diferença entre valores de viscosidade máxima dos amidos tratados com hipoclorito de sódio para aqueles oxidados com peróxido de hidrogênio.

Todos os tratamentos com peróxido de hidrogênio apresentaram viscosidade superior ao amido fermentado seco ao sol, já os tratamentos com hipoclorito de sódio apresentaram grandes diferenças entre si. Os amidos oxidados com NaOCl sem a reposição da fração solúvel em água, oxidado com NaOCl com ajuste de pH e oxidado com NaOCl com a reposição da fração solúvel tiveram viscosidade máxima de 115,2; 80,2 e 257,6 RVU. Verifica-se uma grande queda na viscosidade dos amidos sem reposição da fração solúvel em água e com ajuste de pH, em relação ao que sofreu a reposição e ao amido fermentado seco ao sol.

Estes resultados demonstram a importância da fração solúvel em água na viscosidade máxima do amido após a oxidação com hipoclorito de sódio, fenômeno decorrente do tipo de modificação que o hipoclorito de sódio promove no amido. Provavelmente, os grupos carbonilas e carboxilas, introduzidos por ocasião da oxidação, reagiriam com os componentes da fração solúvel, formando compostos mais complexos que aumentariam a viscosidade da pasta.

Tabela 36. Influência da fração solúvel em água nas características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol¹

Ensaio	Viscosidade da pasta (RVU)		
	Máxima	Mínima	Final
Amido (DFS) seco ao sol	264,6 ± 1,6 ^{bc}	126,6 ± 0,35 ^a	169,1 ± 4,0 ^a
Amido (DFS) seco ao sol – pH 3,5	156,7 ± 0,1 ^d	41,7 ± 0,18 ^e	58,6 ± 0,4 ^f
Amido oxidado (NaOCl)	115,2 ± 0,1 ^e	13,4 ± 0,18 ^f	19,4 ± 0,1 ^g
Amido oxidado (NaOCl) – pH 3,5	80,2 ± 0,1 ^f	8,5 ± 0,41 ^f	12,7 ± 0,2 ^g
Amido oxidado (NaOCl) + FS	257,6 ± 5,4 ^c	100,4 ± 4,66 ^b	127,3 ± 4,5 ^c
Amido oxidado (H ₂ O ₂)	283,8 ± 2,8 ^a	106,7 ± 2,88 ^b	138,0 ± 2,9 ^b
Amido oxidado (H ₂ O ₂) – pH 3,5	277,8 ± 1,5 ^{ab}	90,8 ± 0,95 ^c	113,0 ± 0,7 ^d
Amido oxidado (H ₂ O ₂) + FS	271,4 ± 0,8 ^b	94,6 ± 0,53 ^c	115,3 ± 1,7 ^d
Amido fermentado seco ao sol	263,3 ± 3,2 ^{bc}	71,4 ± 1,65 ^d	99,2 ± 1,9 ^e

¹ Oxidação com hipoclorito de sódio = concentração de cloro ativo de 0,50%/g amido (b.s.), pH de 3,60, temperatura de 40,0°C e tempo de 30 minutos;

Oxidação com peróxido de hidrogênio = concentração de peróxido de hidrogênio de 1,50%/g amido (b.s.), pH de 5,00, temperatura de 32,5°C e tempo de 50 minutos;

Os resultados representam a média de 9 determinações;

DFS= desprovido da fração solúvel em água; FS = fração solúvel em água;

Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey (p ≤ 0,10).

O maior valor de viscosidade mínima foi de 126,6 RVU apresentado pelo amido fermentado DFS seco ao sol e o menor foi de 8,5 RVU para o amido oxidado com hipoclorito de sódio, com correção do pH. Para o amido fermentado contendo a fração solúvel seco ao sol o valor foi de 71,4 RVU. Verifica-se que a secagem solar foi mais atuante sobre a viscosidade mínima do que na máxima, tornando o grânulo de amido mais frágil ao calor e agitação mecânica. Os amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e com hipoclorito de sódio, com a reposição da fração solúvel em água, apresentaram valores de viscosidade mínima intermediários entre o amido DFS seco ao sol e o amido fermentado seco ao sol.

A viscosidade final mostrou o mesmo comportamento da viscosidade mínima, como valor máximo de 169,1 RVU proveniente do amido sem DFS seco ao sol e o menor foi de 12,7 RVU para o amido oxidado com hipoclorito de sódio com correção do pH, constatando-se assim o efeito de degradação do amido promovido pelo hipoclorito de sódio e pelo HCl no processo de secagem ao sol.

4.3.4 Dureza do gel, índice de solubilidade em água e índice de absorção

Na **Tabela 37** são apresentados os resultados da dureza do gel e índice de solubilidade em água do amido de mandioca fermentado DFS oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio seco em estufa e do amido de mandioca fermentado seco ao sol. Os resultados para índice de absorção de água a 30°C não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos e tiveram como valor médio 2,06.

Os amidos demonstraram grandes diferenças quanto à dureza do gel, sendo o mais duro aquele proveniente do amido oxidado com hipoclorito de sódio com o pH corrigido (293,28 gf). A ação prévia do hipoclorito, juntamente com o abaixamento do pH, provavelmente interferiu na modificação do amido potencializando as reações de hidrólise, liberando compostos de vários pesos moleculares e com muitas cargas (Ingle & Whistler,

1964; Patel et al 1973; Floor et al., 1989; Hebbeish, 1989; Parovuori, et. al, 1995; Forssell, 1995) que no momento do resfriamento do gel provavelmente interagem aumentando sua dureza.

Tabela 37. Influência da fração solúvel em água na dureza do gel e no índice de solubilidade do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio, seco em estufa e no amido de mandioca fermentado seco ao sol¹

Ensaio	Dureza do gel (gf)	Índice de solubilidade em água (%)
Amido (DFS) seco ao sol	165,0 ± 8,8 ^b	0,07 ± 0,01 ^c
Amido (DFS) seco ao sol – pH 3,5	79,8 ± 4,1 ^d	0,08 ± 0,01 ^c
Amido oxidado (NaOCl)	136,3 ± 2,4 ^c	0,13 ± 0,02 ^{b c}
Amido oxidado (NaOCl) – pH 3,5	293,3 ± 17,0 ^a	0,19 ± 0,03 ^{bc}
Amido oxidado (NaOCl) + FS	157,7 ± 0,2 ^{bc}	0,45 ± 0,03 ^a
Amido oxidado (H ₂ O ₂)	112,9 ± 5,2 ^{cd}	0,06 ± 0,01 ^c
Amido oxidado (H ₂ O ₂) – pH 3,5	87,9 ± 1,9 ^d	0,10 ± 0,01 ^{bc}
Amido oxidado (H ₂ O ₂) + FS	95,9 ± 4,1 ^d	0,27 ± 0,02 ^b
Amido fermentado seco ao sol	99,6 ± 0,7 ^d	0,55 ± 0,03 ^a

¹ Oxidação com hipoclorito de sódio = concentração de cloro ativo de 0,50%/g amido (b.s.), pH de 3,60, temperatura de 40,0°C e tempo de 30 minutos;

Oxidação com peróxido de hidrogênio = concentração de peróxido de hidrogênio de 1,50%/g amido (b.s.), pH de 5,00, temperatura de 32,5°C e tempo de 50 minutos;

Os resultados representam a média de 9 determinações;

DFS= desprovido da fração solúvel em água; FS = fração solúvel em água;

Letra diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey (p ≤ 0,10).

Os amidos oxidados com peróxido de hidrogênio, amido DFS seco ao sol e o amido fermentado seco ao sol proporcionaram os valores mais baixos para dureza do gel. O amido contendo a fração solúvel e o amido oxidado com hipoclorito de sódio com reposição da fração solúvel apresentaram o maior índice de solubilidade, 0,55% e 0,45%, respectivamente. O amido DFS teve o menor valor, 0,07%. A maior degradação do amido tende a aumentar o valor do índice de solubilidade, entretanto, os amidos oxidados são lavados e filtrados, o que subestima a real atuação do oxidante no amido.

4.4 Efeito dos ácidos orgânicos sobre o amido de mandioca fermentado na secagem solar

4.4.1. Volume e dureza dos biscoitos

O efeito de alguns ácidos orgânicos na substituição da fermentação para obtenção de expansão fermentação do amido de mandioca seco ao sol foi estudado por Plata-Olviedo, 1991. Entretanto, como no amido de mandioca fermentado estão presentes vários ácidos orgânicos, a avaliação do efeito de cada ácido ou a combinação deles sobre o amido de mandioca fermentado durante a secagem solar, bem como, o comportamento desses amidos no forneamento, se faz necessária. Neste experimento, estudou-se a ação dos ácidos láctico, butírico, acético e propiônico sobre as características físico-químicas e reológicas do amido de mandioca fermentado submetido à secagem solar.

Na **Tabela 38** são apresentados o volume específico e dureza dos biscoitos do amido de mandioca fermentado desprovido da fração solúvel em água tratado com diferentes ácidos orgânicos e seco ao sol.

Tabela 38. Efeito de diferentes ácidos orgânicos no volume e dureza dos biscoitos e na acidez do amido de mandioca fermentado seco ao sol

Tratamentos (meq de ácido)	Volume específico dos biscoitos (mL/g)	Dureza dos biscoitos (gf)	Acidez Titulável (meq NaOH/ 100g amido b.s.)
L-1 (1,22)	13,77 ± 0,51 ^a	3.588 ± 362 ^f	2,00 ± 0,01 ^f
L-2 (9,55)	12,55 ± 0,50 ^b	335 ± 50 ^g	9,59 ± 0,08 ^a
B-1 (1,22)	9,55 ± 0,30 ^d	19.520 ± 927 ^b	1,02 ± 0,03 ^h
B-2 (9,55)	7,20 ± 0,39 ^e	11.524 ± 689 ^{de}	3,31 ± 0,08 ^d
A-1 (1,22).	10,57 ± 0,77 ^c	>25.000,00 ^a	1,02 ± 0,11 ^h
A-2 (9,55)	7,80 ± 0,40 ^e	10.896 ± 427 ^d	2,66 ± 0,01 ^e
P-1 (1,22)	9,09 ± 0,38 ^d	>25.000,00 ^a	0,95 ± 0,13 ^h
P-2 (9,55)	8,83 ± 0,74 ^d	8.324 ± 715 ^e	3,21 ± 0,08 ^d
LB-1 (0,94 e 0,28)	13,70 ± 0,50 ^a	3.007 ± 430 ^{fg}	1,73 ± 0,07 ^{fg}
LB-2 (7,36 e 2,19)	12,68 ± 0,14 ^b	335 ± 48 ^g	8,53 ± 0,07 ^b
LBA-1 (0,96; 0,20 e 0,07)	13,03 ± 0,36 ^{ab}	3.520 ± 193 ^f	1,68 ± 0,06 ^g
LBA-2 (7,48; 1,53 e 0,52)	11,07 ± 0,49 ^c	377 ± 24 ^g	8,55 ± 0,13 ^b
LBAP-1 (0,94; 0,19; 0,07 e 0,02)	11,67 ± 0,58 ^{bc}	3.184 ± 431 ^{fg}	1,57 ± 0,04 ^g
LBAP-2 (7,37; 1,51; 0,52 e 0,16)	10,64 ± 0,30 ^c	898 ± 291 ^g	8,38 ± 0,06 ^b
Amido DFS seco ao sol	6,11 ± 0,56 ^f	16.588 ± 621 ^c	0,90 ± 0,19 ^h
Amido fermentado seco ao sol	13,54 ± 0,45 ^{ab}	2.431 ± 320 ^{fg}	6,71 ± 0,12 ^c
Amido fermentado úmido	-	-	9,55 ± 0,37 ^a
Amido DFS úmido	-	-	0,44 ± 0,01 ⁱ

L = ácido láctico; B = ácido butírico; A = ácido acético, P = ácido propiônico; DFS = desprovido da fração solúvel em água;

Os resultados representam médias de doze determinações;

Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,10$).

Observa-se que os tratamentos apresentaram diferenças significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,10$) para todas as variáveis estudadas. Os maiores valores para o volume específico dos biscoitos foram obtidos nos tratamentos onde o ácido láctico estava presente nas quantidades mencionadas pela literatura (Cereda & Bossani, 1985), de forma isolada ou em misturas com outros ácidos, à exceção do tratamento LBAP1. Quando a quantidade de ácido correspondeu ao total de acidez encontrada no amido fermentado úmido, somente os tratamentos onde o ácido láctico estava só ou com o ácido butírico proporcionaram volumes específicos apreciáveis.

O amido DFS sem adição de ácidos foi o que apresentou a menor expansão, seguido daqueles que continham apenas ácido butírico, acético, propiônico ou a combinação destes, o que confirma os relatos de Mestres & Rouao (1997); Nunes & Cereda (1994) e de Cárdenas & Buckle (1980) que afirmam ser o ácido láctico o ácido mais importante para a propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado.

Para a dureza dos biscoitos, os tratamentos que mais se aproximaram do padrão foram os que continham o ácido láctico nas concentrações indicadas na literatura. Concentrações elevadas de ácido láctico produziram biscoitos com crosta fraca, ocos e escurecidos como pode ser observado na **Figura 12**.

Os biscoitos produzidos com amido sem a fração solúvel e os que foram adicionados dos ácidos butírico, acético ou propiônico isoladamente, mostraram-se endurecidos e/ou amassavam sem romper a crosta, apresentando uma coloração esbranquiçada.

4.4.2 Acidez titulável

Os maiores valores de acidez, foram verificados no amido fermentado úmido (9,55 meq) e no tratado com maior concentração de ácido láctico (9,59 meq) (**Tabela 38**).

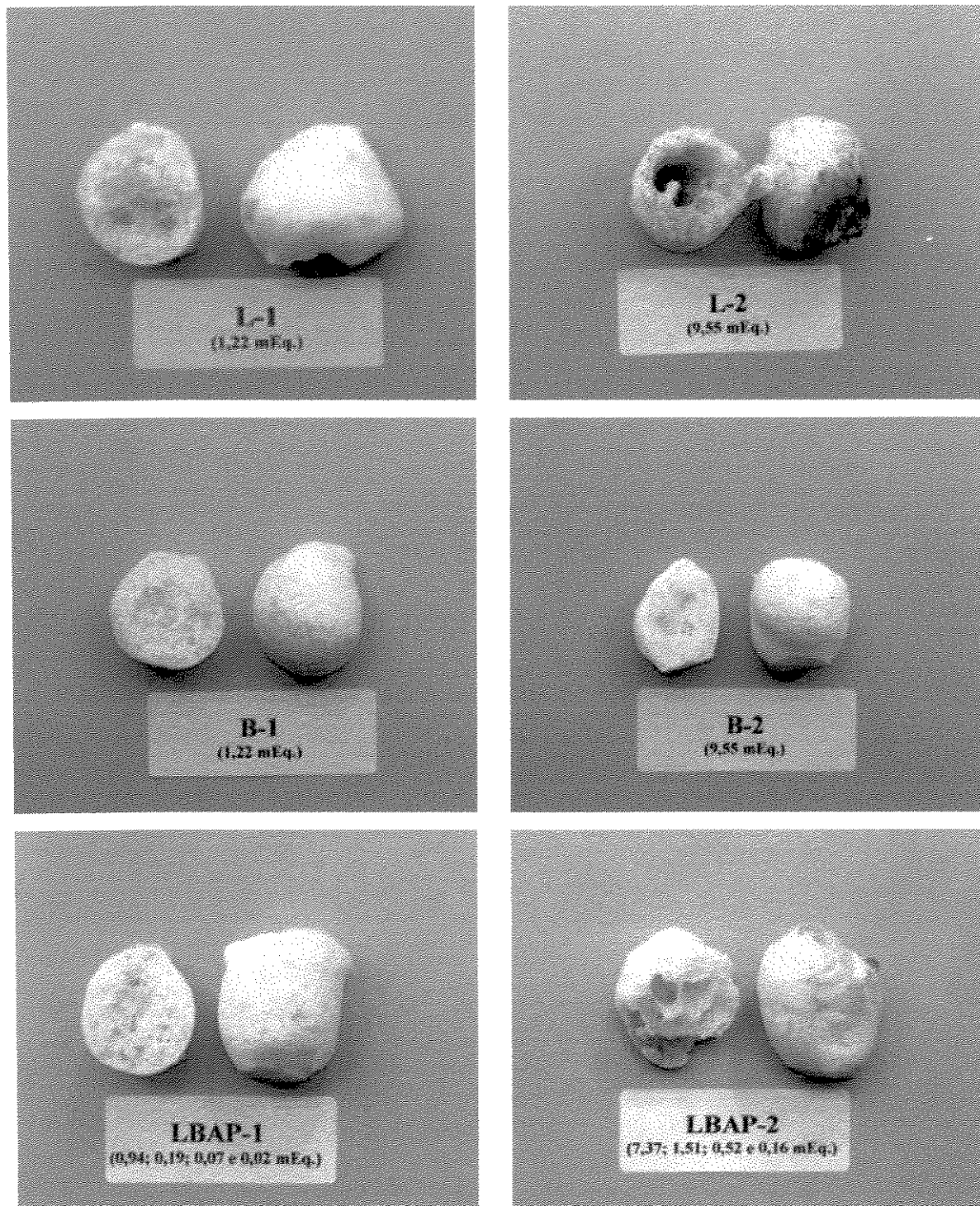


Figura 12. Biscoitos elaborados com amido de mandioca fermentado, desprovido da fração solúvel em água adicionado de diferentes ácidos orgânicos e seco ao sol.

L = ácido láctico; B = ácido butírico; A = ácido acético; P = ácido propiônico; 1 = total d acidez de 1,22 meq; 2 = total de acidez de 9,55 meq.

Os amidos tratados com os ácidos butírico, acético ou propiônico e secos ao sol, apresentaram redução na acidez acima de três vezes para os tratamentos em que a quantidade aplicada foi de 9,55 meq. Já os amidos tratados somente com ácido láctico não apresentaram tal redução, evidenciando que a queda na acidez total deve-se, provavelmente, a evaporação dos ácidos butírico, acético e propiônico durante a secagem solar, uma vez que o ácido láctico não é volátil, ou a uma reação deste ácido com componentes ao amido, conforme sugerido por Mestres e Rouao, 1997 e Plata-Olviedo, 1998. A acidez do amido de mandioca fermentado seco ao sol foi de 6,71 meq, porém, quando foi adicionado ao amido DFS ácido láctico em quantidade equivalente da acidez total do amido fermentado úmido, observou-se que não ocorreu redução desta durante à secagem ao sol, indicando que a perda de acidez ocorrida no amido de mandioca fermentado durante à secagem deve-se a perda de outros componentes da acidez que não o ácido láctico ou a transformação destes em outros compostos. Plata-Olviedo (1991) encontrou valores para a acidez titulável do polvilho azedo entre 5,79 e 5,31 meq.

4.4.3. Viscosidade da pasta

Na **Tabela 39** são apresentadas as características viscoamilográficas dos amidos tratados com ácidos orgânicos e secos ao sol. Observa-se que o ácido láctico foi o que mais interferiu na viscosidade dos amidos. Mesmo na menor concentração, quando utilizado sozinho promoveu uma intensa queda na viscosidade.

Os ácidos butírico, acético e propiônico na concentração de 1,22 meq proporcionaram uma menor redução na viscosidade do amido do que estes mesmos ácido na concentração equivalente a acidez total encontrada no amido fermentado úmido (9,55 meq), porém a ação do ácido láctico foi muito superior a dos demais.

Tabela 39. Efeito de diferentes ácidos orgânicos nas características viscoamilográficas do amido de mandioca fermentado seco ao sol

Ensaio (meq de ácido)	Viscosidade da pasta (RVU)		
	Máxima	Mínima	Final
L-1 (1,22)	138,5 ± 0,2 ^f	17,5 ± 0,6 ^g	23,8 ± 0,5 ^h
L-2 (9,55)	16,0 ± 0,4 ^h	3,9 ± 0,4 ^h	5,2 ± 0,4 ⁱ
B-1 (1,22)	254,8 ± 0,6 ^b	114,2 ± 1,1 ^b	150,3 ± 0,2 ^{bc}
B-2 (9,55)	142,2 ± 0,7 ^{ef}	27,8 ± 0,4 ^f	40,5 ± 0,8 ^{fg}
A-1 (1,22)	251,9 ± 0,4 ^b	106,5 ± 4,2 ^c	146,9 ± 2,8 ^c
A-2 (9,55)	148,5 ± 0,2 ^e	31,2 ± 0,2 ^{ef}	44,3 ± 0,8 ^f
P-1 (1,22)	255,9 ± 3,1 ^b	113,4 ± 2,1 ^b	153,0 ± 2,7 ^b
P-2 (9,55)	161,5 ± 0,1 ^d	37,4 ± 1,3 ^e	53,9 ± 0,2 ^e
LB-1 (0,94 e 0,28)	160,8 ± 4,8 ^d	27,8 ± 0,6 ^f	38,2 ± 0,4 ^g
LB-2 (7,36 e 2,19)	21,1 ± 4,0 ^{gh}	4,5 ± 0,3 ^h	6,3 ± 0,4 ⁱ
LBA-1 (0,96; 0,20 e 0,07)	157,2 ± 0,7 ^d	25,7 ± 0,4 ^f	37,0 ± 0,9 ^g
LBA-2 (7,48; 1,53 e 0,52)	26,7 ± 0,2 ^g	4,8 ± 0,1 ^h	6,3 ± 0,1 ⁱ
LBAP-1 (0,94; 0,19; 0,07 e 0,02)	178,8 ± 0,2 ^c	31,0 ± 0,1 ^{ef}	43,6 ± 0,6 ^f
LBAP-2 (7,37; 1,51; 0,52 e 0,16)	21,5 ± 0,3 ^{gh}	4,4 ± 0,1 ^h	5,7 ± 0,4 ⁱ
Amido DCS seco ao sol	266,7 ± 3,7 ^a	142,0 ± 2,4 ^a	183,3 ± 1,3 ^a
Amido fermentado seco ao sol	263,3 ± 3,2 ^a	71,4 ± 1,7 ^d	99,2 ± 1,9 ^d

L = ácido láctico; B = ácido butírico; A = ácido acético; P = ácido propiônico; DFS = desprovidos dos compostos solúveis; V = viscosidade;

Os resultados representam médias de duas determinações;

Letras diferentes nas colunas diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,10$).

Para a viscosidade máxima, a redução passou de 266,7 RVU para 16,0 RVU. Através destes resultados foi possível verificar que o ácido láctico presente no amido de mandioca fermentado seco ao sol tem sua ação na modificação do amido praticamente inibida pelos componentes da fração solúvel em água. A ação da secagem solar sobre a viscosidade do amido de mandioca fermentado pode ser verificada pela queda acentuada na viscosidade mínima e final. A ação da radiação solar provoca degradação e a despolimerização do amido de mandioca ocasionado queda na viscosidade da pasta obtida de suspensões de amido fermentado (Cereda, Nunes & Vilpoux 1995; Mestres & Roauo, 1997; Plata-Olviedo, 1998).

5 CONCLUSÕES

- ◆ A aplicação dos oxidantes hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio no amido de mandioca fermentado e seco artificialmente proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão por ocasião do forneamento.
- ◆ A concentração dos oxidantes, o pH, a temperatura e o tempo de reação tiveram influência no processo de oxidação e nas propriedades funcionais do amido de mandioca fermentado seco artificialmente.
- ◆ A fração solúvel em água influiu na oxidação do amido de mandioca fermentado. O amido contendo a fração solúvel em água necessita de condições mais drásticas de oxidação do que o amido em esta foi retirada, para o desenvolvimento de boa capacidade de expansão.
- ◆ Os melhores resultados para volume, crosta e interior dos biscoitos quando da utilização de hipoclorito de sódio foram obtidos com concentração de cloro ativo de 0,50%, pH de 3,60, temperatura de 40°C e tempo de reação de 30 minutos, proporcionando uma oxidação próxima à provocada pela luz solar.
- ◆ A oxidação com hipoclorito de sódio foi mais intensa quando a concentração de cloro ativo era de 1,5%, o pH de 6,8, e a temperatura de 40°C, proporcionando diminuição do volume e extravasamento do interior dos biscoitos.
- ◆ A oxidação com hipoclorito de sódio promoveu uma queda na viscosidade da pasta. Em condições mais drásticas de tratamento a viscosidade mínima e final foram as mais afetadas e apresentaram valores próximos.
- ◆ Os melhores resultados para volume, crosta e interior dos biscoitos quando da utilização de peróxido de hidrogênio foram obtidos com concentração do oxidante de 1,50%, pH de 5,00, temperatura de 40°C e tempo de reação de 50 minutos, resultando numa oxidação próxima à provocada pela luz solar.

- ◆ O pH foi o fator que mais influenciou na oxidação do amido de mandioca fermentado com peróxido de hidrogênio no desenvolvimento da propriedade de expansão. Em pH neutro a expansão foi pequena, sendo os melhores resultados obtidos em pH 5,00.
- ◆ A oxidação com peróxido de hidrogênio apresentou um comportamento complexo para a viscosidade da pasta. A viscosidade mínima e a viscosidade final foram as mais afetadas, ocorrendo queda ao longo do tempo de reação quando o pH foi ácido.
- ◆ A ausência da fração solúvel em água durante a secagem artificial do amido oxidado com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio apresentou pequena redução na propriedade de expansão, contrariamente ao observado na secagem solar, onde ocorreu uma redução drástica desta propriedade.
- ◆ Os amidos oxidados com hipoclorito de sódio sem a reposição da fração solúvel em água apresentaram acentuada redução na viscosidade da pasta. Para os amidos oxidados com peróxido de hidrogênio a viscosidade máxima aumentou e as viscosidades mínima e final apresentaram valores intermediários entre o amido fermentado seco ao sol e amido desprovido da fração solúvel seco ao sol.
- ◆ O ácido láctico foi o ácido mais importante para o desenvolvimento da propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado seco ao sol, também foi o que mais afetou a queda na viscosidade da pasta.
- ◆ Os ácidos butírico, acético e propiônico produziram biscoitos com volumes inferiores ao controle e crosta pouco crocante. Os amidos tratados com ácidos butírico, acético ou propiônico tiveram sua acidez titulável reduzida por ocasião da secagem solar, evidenciando uma possível evaporação ou destruição destes ácidos, o que não ocorreu com o ácido láctico, pois os amidos tratados com o mesmo mantiveram valores de acidez titulável semelhantes aos anteriores à secagem.

♦ Os componentes da fração solúvel em água, exceto os ácidos láctico, butírico, acético e propiônico, do amido de mandioca fermentado não exerceram influência na propriedade de expansão, mas afetaram as características da crosta do biscoito e da viscosidade da pasta do amido seco ao sol, indicando uma possível interação com o ácido láctico durante o processo de secagem.

6 ANEXOS

ANEXO 1. ANÁLISE DA VARIÂNCIA : Avaliação da Oxidação - NaOCl

Anexo 1A. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o conteúdo de grupos carbonila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{9,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,0598	9	0,0066	5,08	2,72	1,86	0,87
Resíduos	0,0092	7	0,0013				
Falta de ajuste	0,0091	5					
Erro puro	0,0001	2					
Total	0,0690	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6,10} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,0597	6	0,0100	11,11	2,46	4,51	0,86
Resíduos	0,0093	10	0,0009				
Falta de ajuste	0,0092	8					
Erro puro	0,0001	2					
Total	0,0690	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 1B. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o conteúdo de grupos carboxila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F Calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,0759	9	0,0084	4,42	2,72	1,63	0,85
Resíduos	0,0134	7	0,0019				
Falta de ajusta	0,0134	5					
Erro puro	0,0000	2					
Total	0,0893	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 8, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,0759	8	0,0095	5,28	2,59	2,04	0,85
Resíduos	0,0134	8	0,0018				
Falta de ajuste	0,0134	6					
Erro puro	0,0000	2					
Total	0,0893	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do residuo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 1C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o total de grupos carboxila e carbonila do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,2512	9	0,0279	4,89	2,72	1,79	0,86
Resíduos	0,0398	7	0,0057				
Falta de ajuste	0,0396	5					
Erro puro	0,0002	2					
Total	0,2910	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 8, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	0,2511	8	0,0314	6,28	2,59	2,42	0,86
Resíduos	0,0399	8	0,0050				
Falta de ajuste	0,0397	6					
Erro puro	0,0002	2					
Total	0,2910	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do residuo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 2. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Volume específico dos biscoitos - NaOCl

Anexo 2A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	29,81	6	4,96	5,90	4,01	1,47	0,90
Resíduos	3,22	4	0,84				
Falta de ajuste	2,96	2					
Erro puro	0,26	2					
Total	33,03	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 3, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	27,94	3	9,31	12,75	3,07	4,15	0,85
Resíduos	5,09	7	0,73				
Falta de ajuste	4,83	5					
Erro puro	0,26	2					
Total	33,03	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 2B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	25,70	6	4,28	9,30	4,01	2,32	0,93
Resíduos	1,83	4	0,46				
Falta de ajuste	1,64	2					
Erro puro	0,19	2					
Total	27,53	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 3, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	25,09	3	8,36	23,89	3,07	7,78	0,91
Resíduos	2,44	7	0,35				
Falta de ajuste	2,25	5					
Erro puro	0,19	2					
Total	27,53	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 2C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	31,67	6	5,28	1,63	4,01	0,41	0,71
Resíduos	12,93	4	3,23				
Falta de ajuste	12,92	2					
Erro puro	0,01	2					
Total	44,60	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 5, 5 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	31,63	5	6,33	2,44	3,45	0,70	0,71
Resíduos	12,97	5	2,59				
Falta de ajuste	12,60	3					
Erro puro	0,01	2					
Total	44,60	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 3. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Dureza dos biscoitos - NaOCl

Anexo 3A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6,4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	23235824,00	6	3872637,33	0,59	4,01	0,15	0,47
Resíduos	25830576,00	4	6457644,00				
Falta de ajuste	25640400,00	2					
Erro puro	190176,00	2					
Total	49066400,00	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{4,6} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	23156924,00	4	5789231,00	1,34	3,18	0,42	0,47
Resíduos	25909476,00	6	4318246,00				
Falta de ajuste	25719300,00	4					
Erro puro	190176,00	2					
Total	49066400,00	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 3B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6,4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	39493340,00	6	6582223,33	11,22	4,01	2,80	0,94
Resíduos	2345560,00	4	586390,00				
Falta de ajuste	1618019,00	2					
Erro puro	7275541,00	2					
Total	41838900,00	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{4,6} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	39394813,00	4	9848703,25	24,18	3,18	7,60	0,94
Resíduos	2444087,00	6	407347,83				
Falta de ajuste	1716546,00	4					
Erro puro	727541,00	2					
Total	41838900,00	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

ANEXO 4. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Viscosidade da pasta - NaOCl

Anexo 4A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6,4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	14073,45	6	2345,58	2,36	4,01	0,59	0,78
Resíduos	3981,22	4	995,31				
Falta de ajuste	3664,95	2					
Erro puro	316,27	2					
Total	18054,67	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{3,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	1322,97	3	4340,99	6,04	3,07	1,97	0,72
Resíduos	5031,70	7	718,81				
Falta de ajuste	4715,43	5					
Erro puro	316,27	2					
Total	18054,67	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 4B. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{9,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	18408,48	9	2045,39	8,75	2,78	3,15	0,92
Resíduos	1637,16	7	233,88				
Falta de ajuste	1498,87	5					
Erro puro	138,29	2					
Total	20045,64	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{5,11} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	17972,90	5	3594,58	19,08	2,45	7,79	0,90
Resíduos	2072,74	11	188,43				
Falta de ajuste	1934,45	9					
Erro puro	138,29	2					
Total	20045,64	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 4C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	28055,89	9	3117,32	8,70	2,78	3,13	0,92
Resíduos	2508,55	7	358,36				
Falta de ajuste	2363,73	5					
Erro puro	144,82	2					
Total	30564,44	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 5, 11 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	27577,24	5	5515,45	20,31	2,45	8,29	0,90
Resíduos	2987,2	11	271,56				
Falta de ajuste	2842,38	9					
Erro puro	144,82	2					
Total	30564,44	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4D. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	34176,88	9	3797,43	4,68	2,78	1,68	0,86
Resíduos	5677,13	7	811,02				
Falta de ajuste	5617,80	5					
Erro puro	59,33	2					
Total	39854,01	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 7, 9 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	33973,27	7	4853,32	7,43	2,51	2,96	0,85
Resíduos	5880,74	9	653,42				
Falta de ajuste	5821,41	7					
Erro puro	59,33	2					
Total	39854,01	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4E. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	8639,18	6	1439,86	6,17	4,01	1,54	0,90
Resíduos	933,2	4	233,30				
Falta de ajuste	871,90	2					
Erro puro	61,30	2					
Total	9572,38	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 2, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	8404,95	2	4202,48	28,80	3,11	9,26	0,88
Resíduos	11167,43	8	145,93				
Falta de ajuste	1106,13	6					
Erro puro	61,30	2					
Total	9572,38	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4F. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	28162,17	9	3129,13	4,61	2,78	1,66	0,86
Resíduos	4755,01	7	679,29				
Falta de ajuste	4626,49	5					
Erro puro	128,52	2					
Total	32917,18	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 4, 12 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	27633,65	4	6908,41	15,69	2,48	6,33	0,84
Resíduos	5283,53	12	440,29				
Falta de ajuste	5155,01	10					
Erro puro	128,52	2					
Total	32917,18	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4G. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	31320,34	6	5220,05	1,46	4,01	0,36	0,68
Resíduos	14255,98	4	3564,00				
Falta de ajuste	13479,26	2					
Erro puro	776,72	2					
Total	45576,32	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{2, 8} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	29615,15	2	14807,58	7,42	3,11	2,39	0,65
Resíduos	15961,17	8	1995,15				
Falta de ajuste	15184,45	6					
Erro puro	776,72	2					
Total	45576,32	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4H. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	11460,60	6	1910,10	12,12	4,01	3,02	0,95
Resíduos	630,58	4	157,65				
Falta de ajuste	22,16	2					
Erro puro	608,42	2					
Total	12091,18	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{3, 7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	11443,59	3	3814,53	41,23	3,07	13,43	0,95
Resíduos	647,59	7	92,51				
Falta de ajuste	39,17	5					
Erro puro	608,42	2					
Total	12091,18	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 4L. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	17323,20	6	2887,20	10,78	4,01	2,69	0,94
Resíduos	1070,93	4	267,73				
Falta de ajuste	18,49	2					
Erro puro	1052,44	2					
Total	18394,13	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{2, 8} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	15569,59	2	7784,80	22,05	3,11	7,09	0,85
Resíduos	2824,54	8	353,07				
Falta de ajuste	1772,16	6					
Erro puro	1052,44	2					
Total	18394,13	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 5. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Dureza do gel - NaOCl

Anexo 5A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	41138,65	6	6856,44	3,33	4,01	0,83	0,83
Resíduos	8239,32	4	2059,83				
Falta de ajuste	8218,14	2					
Erro puro	21,18	2					
Total	49377,97	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 5B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	12015,07	6	2002,51	2,65	4,01	0,66	0,80
Resíduos	3013,3	4	753,32				
Falta de ajuste	2793,56	2					
Erro puro	219,74	2					
Total	15028,37	10					

ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 5, 5 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	12005,4	5	2401,08	3,97	3,45	1,15	0,80
Resíduos	3022,87	5	604,57				
Falta de ajuste	2803,13	3					
Erro puro	219,74	2					
Total	15028,27	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 5C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com hipoclorito de sódio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	32355,14	6	5392,52	2,14	4,01	0,53	0,76
Resíduos	10046,37	4	2511,59				
Falta de ajuste	9952,14	2					
Erro puro	94,23	2					
Total	42401,51	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 6. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Volume específico dos biscoitos – H₂O₂

Anexo 6A. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{9,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	125,10	9	13,90	17,59	2,72	6,47	0,96
Resíduos	5,55	7	0,79				
Falta de ajuste	5,26	5					
Erro puro	0,29	2					
Total	130,65	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6,10} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	122,53	6	20,42	25,21	2,46	10,25	0,94
Resíduos	8,12	10	0,81				
Falta de ajuste	7,83	8					
Erro puro	0,29	2					
Total	130,65	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 6B. Análise da variância (ANOVA) modelo do quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{9,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	98,5	9	10,94	7,65	2,72	2,81	0,91
Resíduos	10,02	7	1,43				
Falta de ajuste	9,01	5					
Erro puro	1,01	2					
Total	108,52	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{7,9} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	95,56	7	13,65	9,48	2,51	3,78	0,88
Resíduos	12,96	9	1,44				
Falta de ajuste	11,95	7					
Erro puro	1,01	2					
Total	108,52	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 6C. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para o volume específico dos biscoitos do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	119,77	9	13,31	4,57	2,72	1,68	0,85
Resíduos	20,40	7	2,91				
Falta de ajuste	17,30	5					
Erro puro	3,10	2					
Total	140,17	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 6, 10 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	113,37	6	18,90	7,05	2,46	2,87	0,80
Resíduos	26,8	10	2,68				
Falta de ajuste	23,70	8					
Erro puro	3,10	2					
Total	140,17	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 7. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Viscosidade da pasta – H₂O₂

Anexo 7A. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{9,7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2232,80	9	248,01	2,31	2,72	0,85	0,75
Resíduos	752,03	7	107,43				
Falta de ajuste	717,39	5					
Erro puro	34,64	2					
Total	2984,83	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{5,11} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2068,62	5	413,72	4,97	2,45	2,03	0,69
Resíduos	916,21	11	83,29				
Falta de ajuste	881,57	9					
Erro puro	34,64	2					
Total	2984,83	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 7B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{6,4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	1097,09	6	182,85	11,98	4,01	2,99	0,95
Resíduos	61,02	4	15,26				
Falta de ajuste	55,46	2					
Erro puro	5,56	2					
Total	1158,11	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{4,6} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	1087,63	4	271,91	23,14	3,18	7,28	0,94
Resíduos	70,48	6	11,75				
Falta de ajuste	64,92	4					
Erro puro	5,56	2					
Total	1158,11	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x,y} tabelado.

Anexo 7C. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2212,00	6	368,67	23,41	4,01	5,84	0,97
Resíduos	63,00	4	15,75				
Falta de ajuste	40,55	2					
Erro puro	22,45	2					
Total	2275,00	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{4, 6} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2171,71	4	542,93	31,53	3,18	9,91	0,95
Resíduos	103,29	6	17,22				
Falta de ajuste	80,84	4					
Erro puro	22,45	2					
Total	2275,00	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7D. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F _{9, 7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2728,65	9	303,18	2,26	2,72	0,82	0,74
Resíduos	937,03	7	133,86				
Falta de ajuste	899,24	5					
Erro puro	37,79	2					
Total	3665,68	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{8, 8} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2727,45	8	340,93	2,91	2,59	0,74	1,12
Resíduos	938,23	8	117,28				
Falta de ajuste	900,44	6					
Erro puro	37,79	2					
Total	3665,68	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7E. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	3066,30	6	511,05	120,82	4,01	30,13	0,99
Resíduos	16,90	4	4,23				
Falta de ajuste	1,86	2					
Erro puro	15,04	2					
Total	3083,20	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7F. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 30 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{6, 4} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	4993,14	6	832,19	192,64	4,01	48,03	1,00
Resíduos	17,26	4	4,32				
Falta de ajuste	4,24	2					
Erro puro	13,02	2					
Total	5010,40	10					

ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F _{9, 7} (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	4989,00	9	554,33	181,15	2,72	66,60	1,00
Resíduos	21,40	7	3,06				
Falta de ajuste	8,38	5					
Erro puro	13,02	2					
Total	5010,40	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7G. Análise da variância (ANOVA) do modelo quadrático para a viscosidade máxima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2959,69	9	328,85	8,08	2,72	2,97	0,91
Resíduos	284,97	7	40,71				
Falta de ajuste	274,56	5					
Erro puro	10,41	2					
Total	3244,66	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 8, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2937,48	8	367,19	9,56	2,59	3,69	0,91
Resíduos	307,18	8	38,40				
Falta de ajuste	296,77	6					
Erro puro	10,41	2					
Total	3244,66	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7H. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a viscosidade mínima do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	3357,03	6	559,51	35,64	4,01	8,89	0,98
Resíduos	62,8	4	15,70				
Falta de ajuste	45,71	2					
Erro puro	17,09	2					
Total	3419,83	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 3, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	3295,00	3	1098,34	61,60	3,07	20,07	0,96
Resíduos	124,82	7	17,83				
Falta de ajuste	107,73	5					
Erro puro	17,09	2					
Total	3419,83	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 7I. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para o viscosidade final do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	6117,66	6	1019,61	31,86	4,01	7,97	0,98
Resíduos	128,00	4	32,00				
Falta de ajuste	45,82	2					
Erro puro	82,18	2					
Total	6245,66	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 2, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	5789,15	2	2894,58	50,73	4,46	11,37	0,93
Resíduos	456,51	8	57,06				
Falta de ajuste	374,33	6					
Erro puro	82,18	2					
Total	6245,66	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

ANEXO 8. ANÁLISE DA VARIÂNCIA: Dureza do gel – H₂O₂

Anexo 8A. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 10 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 9, 7 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	3136,81	9	348,53	5,03	2,72	1,85	0,87
Resíduos	485,36	7	69,34				
Falta de ajuste	394,49	5					
Erro puro	90,87	2					
Total	3622,17	16					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 4, 12 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2690,80	4	672,70	8,67	2,48	3,50	0,74
Resíduos	931,37	12	77,61				
Falta de ajuste	840,50	10					
Erro puro	90,87	2					
Total	3622,17	16					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

Anexo 8B. Análise da variância (ANOVA) do modelo linear para a dureza do gel do amido de mandioca fermentado, oxidado com peróxido de hidrogênio durante 50 minutos e seco em estufa

ANOVA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 6, 4 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	3196,44	6	532,74	6,86	4,01	1,71	0,91
Resíduos	310,46	4	77,62				
Falta de ajuste	216,24	2					
Erro puro	94,22	2					
Total	3506,90	10					
ANOVA MODIFICADA							
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média Quadrática	F calculado	F 2, 8 (10%)	S (Fc/Ft)	R ²
Regressão	2879,19	2	1439,60	18,35	3,11	5,90	0,82
Resíduos	627,71	8	78,46				
Falta de ajuste	533,49	6					
Erro puro	94,22	2					
Total	3506,90	10					

R² = coeficiente de determinação; Fc = F calculado (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo); Ft = valor de F_{x, y} tabelado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 AACC - AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods of the american association of cereal chemists**. 9ª ed. St. Paul, v. 1 e 2; 1995.
- 02 ALI, S. Z.; KEMPF, W. On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.38, n.3, p.83-86, 1986.
- 03 ANDERSOM, R. A.; CONWAY, H. F. PFEIFER, V. F. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, Minneapolis, v.14, n.1, p.11-12, 1969.
- 04 AUTIO, K.; SUORTTI, T.; HAMUNEN, A.; POUTANEN, K. Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starchs. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.29, p.155-161, 1996.
- 05 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 299p.
- 06 BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.37, n.3, p.91-98, 1985.
- 07 CAMARGO, C.; COLONA, P.; BULEÓN, A.; RICHARD-MOLARD, D. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: polvilho azedo. **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v.45, n.3, p.273-269; 1988.
- 08 CÁRDEAS, S.; BUCKLE, T.S. Sour cassava starch production: a preliminary study. **Journal of Food Science**, Chicago, v.45, n.6, p.1509-1512, 1528; 1980.
- 09 CARVALHO, E. P. **Determinação da microbiota do polvilho azedo**. Campinas, 1994. 363p. Tese (Doutor em Ciências dos Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- 10 CEREDA, M. P. **Alguns aspectos sobre a fermentação da fécula de mandioca.** Botucatu, 1973. 89p.. Tese (Doutor em Ciências) F.C.M.B.B. - UNESP.
- 11 CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I. Formulação e preparo de biscoito. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.17, n. 3, p.287-295; 1983.
- 12 CEREDA, M.P; BONASSI, I.A. Avaliação da fécula fermentada comercial de mandioca. III -Ácidos orgânicos e absorção de água. **Revista Brasileira de Mandioca**, Cruz das Almas, v.3, n.2, p.21-30, 1985.
- 13 CEREDA, M. P. Tecnologia e qualidade do polvilho azedo. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.13, n.145, p.63-68; 1987.
- 14 CEREDA, M. P.; NUNES, O. L. G. da S.; VILPOUX, O. **Tecnologia da produção de polvilho azedo.** Relatório tecnico-científico. Centro de Raízes Tropicais. Botucatu, São Paulo, 1995
- 15 CHUNG, K. M.; SEIB, P. A. Thin-boiling and non gelling adhesive prepared from maize and wheat starchs. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.43, n.11, p.441-446, 1991.
- 16 CIACCO, C. F. & CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização.** São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1982. 152p.
- 17 DEMIATE, I. M.; BARANA, A.C.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.19, n.1, p.131-135, 1999.
- 18 DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.42, n.2, 2000.

- 19 DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL-DETERAL. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná-SEAB. **Grãos, algodão e outras culturas- Brasil- evolução da área colhida e da produção obtida – safras 93/94 a 99/00.** <http://www.pr.gov.br/seab>. 30 jan. 2001.
- 20 DUFOUR, D.; LARSONNEUR, S.; ALARCÓN, F.; CEREDA, M.P.; BRABET, C. Influence of sun drying on sour cassava starch quality, pandebono loaf volumen and viscoamylograph studies. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA AND STARCH, 1994, Cali. **Abstracts.....** Cali: CIAT, 1994, p.37.
- 21 DUFOUR, D.; LARSONNEUR, S.; ALARCÓN, F.; BRABET, C.; CHUZEL, G. Improving the bread-making potencial of cassava sour starch. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G.M.; BEST, R. **Cassava flour and starch: progress in research and development.** Cali: CIRAD/CIAT, 1996. p. 133-142.
- 22 FANTA, G.F.; DOANE, W.M. Grafted starch. In: WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton, CRC Press, 1986. p.149-178.
- 23 FAUBION, J. M.; HOSENEY, R. C.; SEIB, P. A. Functionality of grain components in extrusion. **Cereal Foods World**, Mineapolis, v.27, n.5, p.212-216, 1992.
- 24 FISCHER, V. S. K.; PILLER, F. Neue eskenntnisse über den abbau der stäorch mitmhypochlorit. 7. Untersuchung der wirkung der hypochloritoxydation auf amylose mit hilfe des abbaues mit β -amylase und bestimmung des jodbindungsvermögens. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.30, n.1, p.4-7, 1978.
- 25 FLOOR, M.; SCHENK, M. K.; KIEBOOM, A. P. G.; VAN-BEKKUM, H. Oxidation of maltodextrins and starch by the system tungstate-hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.41; n.8, p.303-309, 1989.
- 26 FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. Hypoclorite oxidation of barley and potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.47, n.10, p.371-377, 1995.

- 27 FRANCO, C. M. L. **Estudo da suscetibilidade do grânulo de amido “in natura” ao ataque enzimático.** Campinas, 1986. 99p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 28 FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N. & PASCHALL, E. F., **Starch: chemistry and tecnologia.** London, Academic Press Inc., 1984. cap.7, p. 183-247.
- 29 GALLANT, D. J.; BOUCHET, B; BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.32, p.177-191; 1997.
- 30 GIESE, J. Measuring physical properties of foods. **Food Tecnology**, Chicago, v.49, n.2, p.54-63, 1995.
- 31 GOMES, M. H.; AGUILERA, J. M. Changes in the starch fraction during extrusion-cooking of corn. **Journal of Food Science**, Chicago, v.48, n.2, p.378-3781, 1983.
- 32 GHOLAP, A. V.; MARONDEZE, L.H.; TOMASIK, P. Dextrinization of starch with nitrogen laser. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.45, n.12, p. 430-432, 1993.
- 33 GROXCO, M. Mandioca. In: **Acompanhamento da Situação Agropecuária do Paraná.** Secretaria da Agricultura do Paraná, p. 80-95, 1998.
- 34 GUTHRIE, D. R. The “dialdehydes” from the periodate oxidation of carbohydrates. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, New York, v.16, p.105-158, 1961.
- 35 HAN, J. S.; AHN, S.Y. Characteristics in oxidation of korean corn starch with sodium hypochlorite. **Korean Journal of Food Science and Tecnology**, Seoul, v.29, n.6, p.1094-1100, 1997.
- 36 HARMON, R. E.; GUPTA, S.K.; JOHNSON, J. Oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of UV light - Part. I. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.23, n.10, p.347-349, Oct., 1971.

- 37 HARMON, R.E.; GUPTA, S.K.; JOHNSON, J. Oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of UV light - Part. II. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.24, n.1, p.8-11, Jan., 1972.
- 38 HEBEISH, A.; EL-TRALOUTH, I.; REFAI, R.; RAGHEB-DOKKI, A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.41, n.8, p.293-298, 1989.
- 39 HÉROLD, R.; FOUASSIER, J. P. Photochemical grafting of vinyl monomers onto starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 33, n. 3, p. 90-97, March, 1981.
- 40 HSIEH, F.; HUFF, H. E. LUE, S. Twin-screw extrusion of sugar beet fiber and corn meal. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v.24, n.6, p.495-500, 1991.
- 41 HULLINGER, C. H. Hypochlorite-oxidized starch: In: WHISTLER, R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**. New York: Academic Press, 1964. v.4, p.313-315.
- 42 INGLE, T.R. & WHISTLER, L.R. Action of chlorine on semidry starch. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.41, p.474-483, 1964.
- 43 ISBELL, H. S.; FRUSH, H. L. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.161, p.181-193; 1987.
- 44 KONOO, S.; OGAWA, H.; MIZUNO, H.; ISO, N. The emulsifying ability of oxidized tapioca starches with sodium hypochlorite. **Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology**, Tokyo, v.43, n.8, p.880-886, 1996.
- 45 LI, W.; LIN, R.; CORKE, H. Physicochemical properties of common and tartary buckwheat starch. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.74, n.1, p.79-82, 1997.
- 46 LINERBACK, D. R. The starch granule: organization and properties. **Baker's Digest**, Beloit, v.58, n. 2, p.16-21; 1984.

- 47 MEHLTRETTER, C. L. Dialdehyde starch. In: WHISTLER, R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**. New York: Ademic Press, 1964. v.4: Starch, p.316-317.
- 48 MEHLTRETTER, C. L. Production and use of dialdehyde starch. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnology**. New York: Ademic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.423-444.
- 49 MERLIN, A, FOUASSIER, J-P. Etude de radicaux libres formés par irradiation ultraviolette de l'amidon: application aux réactions de photodégradation et de photogreffage. **Makromol Chemistry**, v.182, p.3053-3068, 1981.
- 50 MESTRES, C.; ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physical characteristics of cassava starch. **Jornal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.74, n.2, p.147-155, 1997.
- 51 MIRANDA, M. Z.; **Efeito do tempo de germinação do trigo e das variáveis de extrusão na qualidade tecnológica e nutricional de farinha integral**. Campinas, 1998. 233p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas
- 52 MAYES, P. A. Carboidratos de significado fisiológico. In: MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K.; MAYES, P. A.; RODWELL, V. W. **Harper: Bioquímica**. 7 ed. São Paulo: Atheneu, 1994. p.131-141.
- 53 MORRISON, R. T.; BOYD N. R. **Química orgânica**. Tradução de HERRANZ, R.Z. & FIEDLE, P. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1990. p.213-485.
- 54 NAKAMURA, J. M. **Contribuição ao estudo da fécula de mandioca fermentada**. Campinas, 1975. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 55 NEWPORT CIENTIFIC. **Operation manual for series 3: Rapid visco analyser using Termocline for Windows**. Warriewood, june, 1995. 92p. (catálogo)

- 56 NIEUWENHUIZEN, M. S.; KIEBOOM, A. P. G.; BEKKUM-VAN, H. Preparation and calcium complexation properties of a series of oxidized polysaccharides. Structural and conformation effects. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.37, n.6, p.192-200, 1985.
- 57 NUNES, O L G.; CEREDA, M.P. Effect of drying processes on the development of expansion in cassava starch hydrolyzed by lactic acid. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA AND STARCH, 1994, Cali. **Abstract**, Cali: CIAT, 1994, p.110.
- 58 PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSSELL, P., AUTIO, K. POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.43, p.19-23, 1995.
- 59 PATEL, F. K.; MEHTA, H. U.; SRIVASTAVA, H. C. Kinetics and mechanism of oxidation of carbohydrates with chlorine and its derivatives. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.25, n.8, p.266-271, 1973.
- 60 PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R. TEIXEIRA, A. L. S. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudos de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.19, n.2, p.287-293, 1999.
- 61 PEREIRA, R.G.F.A. **Avaliação da qualidade do polvilho durante a fermentação em diferentes meios com e sem a adição de inóculos**. Lavras, 1994. 73p. Tese (Mestre em Ciências de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- 62 PIZZINATO, A.; MAGNO, C.P.R.S. Modificação da fécula de mandioca por hidrólise enzimica-ácida para obtenção de polvilho azedo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 15., 1996, Poços de Caldas. **Resumos....** Campinas: SBCTA, 1996, p.6-7.
- 63 PLATA-OLVIEDO, M. S. V.; **Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca**. Campinas, 1991. 135p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- 64 PLATA-OLVIEDO, M. S. V.; **Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas.** Campinas, 1998. 114p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 65 RADLEY, J.A. The manufacture of modified starchs. In: RADLEY, J. A. **Starch: production tecnologia.** London: Applied Science Publishers. 1976. P.449-479.
- 66 RAMIREZ-ASQUIERI, E. **Efeito da fermentação nas características da fécula de mandioca (*Manihot esculenta*, Cratz) de três cultivares colhidas em diferentes épocas.** Lavras, 1990. 105p. Tese (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- 67 ROSENTHAL, F. R. T.; NAKAMURA, T.; ESPINOLA, A. M. C. JOCHMEK, M. R. Struture of starch granules. Part. 3 Some considerations on leguminosae and tuberosae. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.26, n.2, p.50-55, 1974.
- 68 RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starch derivative: production and uses. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch. chemistry and tecnologia.** 2 ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.311-388.
- 69 SCALLET, B. L. & SOWELL, E. A. Production and use of hypochlorite-oxidized starchs. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnologia.** New York: Ademic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.337-351.
- 70 SCHOCH, T. J.; MAYWALD, E. C. Microspic examination of modified starches. **Analitycal Chemistry**, Washington, v.28, n.3, p.382-387,1956.
- 71 SILVA, J. R.; ASSUMPÇÃO, R.; VEGRO, C. L. R. A inserção da fécula de mandioca no mercado da amido. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.30, n.7, p.31-44, 2000.
- 72 SMITH, R. J. Caracterization and analysis of starchs. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnologia.** New York: Ademic Press, 1967. v.2: Characterization and analysis of starches, p.620-625.

- 73 STATISTICA for Windows – Release 5.0 A. **StatSoft, Inc.** Tulsa, OK., USA, 1995.
- 74 TAKAHASHI, S.; KIHARA, Y. Rheological studies of potato starch. IV. Effect of far-ultraviolet radiation on potato starch. **Nippon Nogei kagaku kaishi**, v.43, n.1, p.88-94, 1960. In: Chemical Abstract, v.62, n.8, 9389; 1985.
- 75 TORNEPORT, L. J. SALOMONSSON, A. C.; THEANDER, O. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 42, n.11, p.413-417, 1990.
- 76 TRIMNELL, D.; STOUT, E.I. Grafting acylyc acid onto starch and poli(vinyl alcohol) by photolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.25, n.10, p.2431-2434, 1980.
- 77 WEI, C, COOK; D. L.; KIRK, J. R. Use of chlorine compounds in the food industry. **Food Tecnology**, january, 1985.
- 78 WESTBY, A. & CEREDA, M. P. Production of fermented cassava starch (polvilho azedo) in Brazil. **Tropical Science, London**, v 34, p.203-210; 1994.
- 79 WURZBURG, O. B. Converted starches. In: WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.17-40.
- 80 ZIDERMAN, I.; BEL-YACHE, J. Mild oxidation of starches with aqueous bromine. Part I. Kinetics and products analysis. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.27, n.1, p.341-352, 1973.
- 81 ZOBEL, H. F. YOUNG, S. N. & L. ROCCA, L. A. Starch gelatinization: X-ray diffraction study. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.65, n.6, p.443-446; 1988.