

EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS E FUNCIONAIS
DO AMIDO DE MANDIOCA

28/91

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
E FUNCIONAIS DO AMIDO DE MANDIOCA

Parar

Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Manuel Salvador Vicente Pla-
ta Oviedo e aprovada pela Comissão Julgadora
em 04.11.91.

MANUEL SALVADOR VICENTE PLATA OVIEDO

Químico

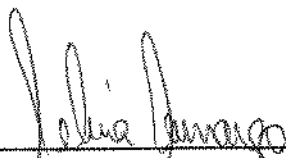
Profa. Dra. CELINA RAQUEL DE OLIVEIRA CAMARGO

Orientadora

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Campinas, novembro de 1991

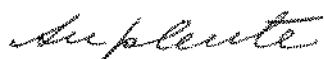
BANCA EXAMINADORA



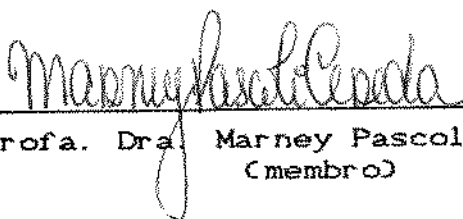
Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo
(orientadora)



Prof. Dr. César Francisco Ciacco
(membro)



Prof. Dr. Yoon Kil Chang
(membro)



Profa. Dra. Marney Pascoli Cereda
(membro)

Campinas, 04 de novembro de 1991.

Aos meus queridos pais,

Manuel e Carmen.

A Angela e Carmen Carolina.

A minha querida Nicarágua.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo, pela orientação, interesse e amizade.

À Escuela de Tecnologia de Alimentos de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua e à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas por terem possibilitado a realização do curso de Mestrado.

À Organização dos Estados Americanos (OEA), à Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Fundo de Apoio ao Ensino e Pesquisa (FAEP) pelas bolsas de estudos concedidas.

À Profa. Dra. Débora de Quieroz Tavares pela realização das fotografias em microscópio ótico.

À Maria do Carmo Medeiro Vasconcelos da Silva e ao Prof. Dr. Fernando Galembeck do Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química pela realização das fotografias em microscópio eletrônico de varredura.

À Maria Helena Almeida da Silva e ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves da Sala de Raio-X do Instituto de Química pela realização dos difractogramas.

À Tânia Franzoni Ferreira da Silva pela valiosa colaboração na edição do texto.

Ao Prof. Dr. Sebastião Amorim e Nilda pela análise estatística dos resultados.

Ao pessoal do Laboratório de Cereais pela agradável convivência, especialmente a Elizete Aredes, Cristina Ferrari e Elena Maria Freitas dos Santos pelo auxílio na realização de análises químicos e ao José Candido da Costa pela colaboração na elaboração de biscoitos.

As amigas, Myriam Salas Mellado, Lilliana Castro Puerta, Elissandra Nunes da Silva Pereira, Cáritas de Jesus Silva Mendonça e Doralice Falciolli Campagnolli pela ajuda espontânea e sincera amizade.

À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos (ABIA) pelas cópias da tese

ÍNDICE

	PAG
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMO.....	xii
SUMMARY.....	xiv
 I - INTRODUÇÃO.....	 1
 II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 3
2.1 - O GRÂNULO DO AMIDO.....	3
2.1.1 - DEFINIÇÃO.....	3
2.1.2 FRACIONAMENTO.....	3
2.1.3 - ORGANIZAÇÃO MOLECULAR.....	4
2.1.4 - MODELOS DE CRISTALINIDADE.....	7
2.1.5 - O PROCESSO DE GELATINIZAÇÃO.....	8
2.1.5.1 - DEFINIÇÃO.....	8
2.1.5.2 - DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERA- TURA DE GELATINIZAÇÃO.....	11
2.1.5.3 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBI- LIDADE.....	11
2.1.5.4 - VISCOSIDADE DE PASTA	13
2.1.6 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	14
2.1.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	15
2.2. - MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO.....	16
2.2.1 - DEFINIÇÃO.....	16
2.2.2 - HISTÓRICO.....	16

2.2.3 - OBTENÇÃO.....	17
2.2.4 - TEORIA DA MODIFICAÇÃO ÁCIDA.....	18
2.2.5 - PROPRIEDADES.....	24
2.3 - O AMIDO DE MANDIOCA.....	26
2.3.1 - OBTENÇÃO.....	26
2.3.1.1 - PEQUENAS E MÉDIAS INDÚSTRIAS.....	27
2.3.1.2 - GRANDES INDÚSTRIAS.....	31
2.4 - O AMIDO DE MANDIOCA FERMENTADO - "POLVILHO AZEDO".....	33
2.4.1 - O PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	34
2.4.1.1 - FERMENTAÇÃO.....	34
2.4.1.2 - TEMPO DE FERMENTAÇÃO.....	35
2.4.1.3 - MICROORGANISMOS PRESENTES.....	35
2.4.1.4 - PRODUTOS FORMADOS.....	37
2.4.1.5 - SECAGEM.....	38
2.4.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO FERMENTADO.....	39
2.4.3 - ESTUDOS SOBRE A SUBSTITUIÇÃO DA FERMENTAÇÃO DO AMIDO POR UMA MODIFICAÇÃO ÁCIDA OU ENZIMÁTICA.....	42
III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 - MATERIAIS.....	45
3.1.1 - MATÉRIA PRIMA.....	45
3.1.2 - REAGENTES.....	45
3.1.3 - APARELHOS E EQUIPAMENTOS.....	45
3.2 - MÉTODOS.....	46
3.2.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA.....	46
3.2.1.1 - UMIDADE.....	46

3.2.1.2 - PROTEÍNA.....	46
3.2.1.3 - AMIDO.....	47
3.2.1.4 - CINZA.....	47
3.2.1.5 - pH.....	47
3.2.1.6 - ACIDEZ TITULÁVEL.....	47
3.2.1.7 - FIBRA.....	47
3.2.1.8 - AMILOSE.....	48
3.2.2 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS.....	48
3.2.2.1 - PROPRIEDADE DE PASTA.....	48
3.2.2.2 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBI- DADE.....	49
3.2.2.3 - FAIXA DE TEMPERATURA DE GELATI- LIZAÇÃO.....	49
3.2.2.4 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	49
3.2.2.5 - DIFRACTOGRAMA DE RAIO-X.....	50
3.2.3 - MICROSCOPIA ÓTICA SIMPLES.....	50
3.2.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	50
3.2.5 - ENSAIO DE ELABORAÇÃO DE BISCOITOS.....	51
3.2.6 - TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO COM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	52
3.2.7 - TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	53
3.2.8 - EFEITO DO TIPO DE SECAGEM NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MANDIOCA MODIFICA- DO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS: ENSAIO DE SECAGEM REUMIDIFICAÇÃO-SECAGEM.....	54

3.2.9 - TRATAMENTO DOS AMIDO DE ARARUTA, BATATA E MILHO COM ÁCIDO LÁTICO: COMPARAÇÃO COM O AMIDO DE MANDIOCA.....	55
3.2.10 - ANÁLISE ESTATÍSTICA	55
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHO AZEDOS.....	56
4.1.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEOR DE AMIOLOSE	56
4.1.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E FUNCIONAIS..	58
4.1.2.1 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	59
4.1.2.2 - TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO.....	59
4.1.2.3 - PODER DE INCHAMENTO E SOLU- BILIDADE.....	61
4.1.2.4 - PROPRIEDADE DE PASTA.....	67
4.1.2.5 - PODER DE EXPANSÃO.....	71
4.1.3 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X.....	71
4.1.4 - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	75
4.2 - MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO DE MANDIOCA.....	79
4.2.1 - TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	79
4.2.2 - TRATAMENTO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	84
4.2.2.1 - EFEITO DO TIPO DE ÁCIDO, CONCEN- TRAÇÃO E TEMPO DE HIDRÓLISE DO AMIDO NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO.	84
4.2.2.2 - EFEITO DA SECAGEM SOLAR DO AMIDO NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO.....	93
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS POR ÁCIDOS...	95

4.3.1 - TEOR DE AMILOSE, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURAS DE GELATINIZAÇÃO.....	96
4.3.2 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE.....	98
4.3.3 - PROPRIEDADE DE PASTA.....	107
4.3.4 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X.....	111
4.3.5 - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	115
4.4 - TRATAMENTO DOS AMIDOS DE ARARUTA, BATATA E MILHO COM ÁCIDO LÁTICO.....	119
V - CONCLUSÃO.....	121
VI - BIBLIOGRAFIA.....	125

ÍNDICE TABELAS

	PAG
1. ETAPAS E EQUIPAMENTOS USADOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA.....	28
2. ANÁLISES QUÍMICAS DO AMIDO NATIVO INDUSTRIAL DE MANDIOCA E DE DUAS AMOSTRAS DE POLVILHO AZEDO COMERCIAL.....	57
3. VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO KOFLER DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DE DUAS AMOSTRAS DE POLVILHO AZEDO COMERCIAL.....	60
4. SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DUAS MARCAS COMERCIAIS DE POLVILHO AZEDO.....	62
5. PARÂMETROS VISCOAMILOGRÁFICOS DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS.....	68
6. EFEITO DO TRATAMENTO DO AMIDO NATIVO DE MANDIOCA COM ÁCIDO CLORÍDRICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO (cm^3/g).....	80
7. ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS VOLUMES DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA TRATADO COM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	80
8. COMPARAÇÕES DOS VOLUMES ESPECÍFICOS DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA HCL-MODIFICADOS NOS DIFERENTES NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO.....	81
9. EFEITO DO TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO (cm^3/g).....	86
10. ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS VOLUMES DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	87
11. COMPARAÇÕES DE VOLUMES DOS BISCOITOS EM FUNÇÃO DAS INTERAÇÕES TIPO DE ÁCIDO-CONCENTRAÇÃO E TIPO DE ÁCIDO-TEMPO DE HIDRÓLISE.....	91

12. TEOR DE AMILOSE, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO KOFLER DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS.....	97
13. SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDO CLORÍDRICO OU COM ÁCIDOS ORGÂNICOS, SECOS EM ESTUFA OU AO SOL.....	99
14. PARÂMETROS VISCOAMILOGRÁFICOS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG
1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO DA MOLÉCULA DE AMILOPECTINA NO ANEL DE CRESCIMENTO.....	6
2. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X TIPO A (AMIDOS DE CEREAIS) E TIPO B (AMIDOS DE TUBERCÚLOS).....	9
3. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X DE AMIDOS DE TUBÉRCULOS TROPICAIS.....	9
4. MODELO "CLUSTER" DA AMILOPECTINA.....	22
5. ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA NAS INDÚSTRIAS DE PEQUENO A MÉDIO PORTE.....	29
6. ESQUEMA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA NA GRANDE INDÚSTRIA.....	32
7. SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS.....	63
8. PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS.....	64
9. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS NAS TEMPERATURAS DE 50, 60, 70, 80, E 90°C.....	66
10. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS.....	69
11. FOTOGRAFIA MOSTRANDO ASPECTOS EXTERNOS E INTERNOS DOS BISCOITOS FEITOS COM POLVILHO AZEDO CARIBÉ (ESQUERDA), AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (CENTRO) E POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL (DIREITA).....	72

12.	DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS-X DO AMIDO NATIVO DE MILHO (A), DE MANDIOCA NATIVO (B), POLVILHO AZEDO CARIBÉ (C), CRUZEIRO DO SUL (D) E DO AMIDO DE BATATA NATIVO (E).....	74
13.	MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (A), DOS POLVILHOS AZEDO CARIBÉ (B) E CRUZEIRO DO SUL (C).....	76
14.	MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA E DOS POLVILHOS AZEDOS.....	78
15.	EFEITO DA INTERAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO HCL E DO TEMPO DE HIDRÓLISE NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO.....	83
16.	FOTOGRAFIAS DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS SECOS AO SOL (BISCOITOS MAIORES) OU EM ESTUFA (BISCOITOS MENORES).....	85
17.	EFEITO DO ÁCIDO LÁTICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO E NA SUA VARIABILIDADE	89
18.	EFEITO DA INTERAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO E DO TIPO DE ÁCIDO ORGÂNICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO.....	92
19.	EFEITO DA INTERAÇÃO DO TEMPO DE HIDRÓLISE E DO TIPO DE ÁCIDO ORGÂNICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO.....	94
20.	EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3 POR 2 HORAS NA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA.....	101
21.	EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS NO PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA.....	102
22.	EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS NA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA.....	103
23.	EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS NO PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA.....	104

24. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS E SECOS EM ESTUFA: CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS, LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS.....	105
25. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS E SECOS AO SOL: CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS, LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS.....	106
26. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS 0.3N POR 2 HORAS SECO AO SOL OU EM ESTUFA.....	109
27. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS SECO AO SOL OU EM ESTUFA.....	109
28. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM ÁCIDO LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS SECO AO SOL OU EM ESTUFA.....	110
29. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM A MISTURA (1:1) DOS ÁCIDOS ACÉTICO-LÁTICO 0.3% POR 10 MINUTOS SECOS AO SOL OU EM ESTUFA.....	110
30. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X DOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO (A) E DE MANDIOCA (B) E DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS: ACÉTICO 2.0%-60-MINUTOS SECO EM ESTUFA (C) E AO SOL (D); LÁTICO 2.0%-10-MINUTOS SECO EM ESTUFA (E) E AO SOL (F); ACÉTICO-LÁTICO (1:1) 0.3%-10-MINUTOS SECO EM ESTUFA (G) E AO SOL (H).....	113
31. MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRÂNULOS DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM: ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS (A), ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS SECO EM ESTUFA (B) E SECO AO SOL (C).....	116

32. MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIO- CA MODIFICADOS COM: ÁCIDO LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS, MIS- TURA (1:1) DOS ÁCIDOS ACÉTICO-LÁTICO 0.3% POR 10 MINUTOS..	117
33. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO POR ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	118

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o efeito da modificação ácida e do tipo de secagem nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca, visando obter um amido modificado com propriedade de expansão similar ao polvilho azedo.

A propriedade de expansão do amido modificado foi avaliada através do teste de biscoito. Usando-se como padrão de comparação o biscoito feito com polvilho azedo, um produto tipicamente expandido.

Os amidos HCL-modificados de mandioca, secos em estufa, apresentaram propriedade de expansão muito pobre. A secagem ao sol do amido HCL-modificado (HCL 0.3N-2H) não produziu efeito benéfico na propriedade de expansão.

Os amidos de mandioca modificados com ácidos orgânicos e secos em estufa produziram biscoitos com baixa expansão. Porém, quando foram submetidos a secagem ao sol, apresentaram grande incremento na propriedade de expansão, produzindo biscoito com característica de volume específico, crocância e estrutura alveolar interna comparáveis, embora inferiores, ao biscoito de polvilho azedo.

Através dos processos de reumidificação e secagem em estufa, foi constatado que não houve perda da propriedade de expansão do amido de mandioca modificado com ácido láctico previamente seco ao sol e do polvilho azedo, sugerindo que as mudanças que favorecem a propriedade de expansão, induzidas pela radiação solar, são irreversíveis.

Considerando-se apenas o tipo de ácido, os biscoitos elaborados com amido de mandioca modificado com ácido láctico foram

os de maior volume específico médio. Foi evidenciado também, que o ácido láctico apresentou efeitos de aumento do volume específico dos biscoitos e de diminuição da sua variabilidade, quando adicionado aos demais ácidos orgânicos.

Além do efeito do tipo de ácido orgânico no volume específico dos biscoitos foram também estudadas as interações entre o tipo de ácido-concentração e o tipo de ácido-tempo de tratameto.

Os amidos modificados foram avaliados com relação a temperatura de gelatinização, solubilidade, poder de inchamento, viscosidades intrínseca e de pasta. Estas propriedades foram comparadas com as do polvilho azedo padrão.

Para uma mesma condição de tratamento com ácidos orgânicos, os amidos de mandioca secos ao sol apresentaram poder de retrogradação e valores de viscosidade intrínseca, ligeiramente menores, quando comparados com os secos em estufa.

Independetemente do tipo de secagem, os tratamentos do amido de mandioca com ácidos orgânicos causaram mudança no tipo de difractograma, de C para A.

Para fins de comparação foi realizado tratamento dos amidos de araruta, batata e milho com ácido láctico, seguidos de secagem solar, constatando-se que os amidos modificados de araruta e batata apresentaram propriedade de expansão.

SUMMARY

In this research, the effect of acid modification and drying method on the physical-chemistry and functional properties of cassava starch was studied. The objective was to obtain a modified starch with expansion similar to sour cassava starch (polvilho azedo).

Expansion of the modified starch was evaluated using the baking test for biscuit production. A typically expanded product, sour cassava starch biscuit, was used as a standard for comparison.

Hydrochloric acid modified cassava starches, dried in an oven, presented very poor expansion. Drying HCL-modified starch (HCL 0.3N-2H) in the sun did not benefit expansion.

Cassava starches modified with organic acids and oven dried produced biscuits with low expansion. However, drying in the sun resulted in a large increase in expansion, producing a biscuit with specific volume, crispy crust and internal alveolar structure comparables, although inferior, to sour cassava starch biscuits.

Through remoisturizing and oven-drying processes, no loss in expansion of lactic acid modified cassava starch, previously dried in the sun, and sour cassava starch was observed, suggesting that the modifications that favors expansion, induced by solar radiation, are irreversible.

Considering only the type of acid, the biscuits, made with lactic acid-modified cassava starch, showed the highest average specific volume. It was also observed that lactic acid presented effects of increase of biscuit specific volume and decrease in their variability, when added to the other organic acids.

Besides the effect of the type of acid on biscuit specific

volume, interactions of type of acid and the concentration and type of acid and acid treatment time were studied.

The modified starches were evaluated through gelatinization temperature, solubility, swelling power, intrinsic and Brabender viscosities. These properties were compared to those of the standard sour cassava starch.

For the same treatment condition with organic acids, sun-dried cassava starches presented retrogradation and intrinsic viscosity slightly lower than those dried in oven.

Independent of the drying method, the treatment of cassava starch with organic acids caused modification in the X-ray diffraction pattern, from C to A.

For comparison, arrowroot, potato and corn starches were treated with lactic acid and dried in the sun. The results showed that modified arrowroot and potato starches present expansion.

I - INTRODUÇÃO

O polvilho azedo é um produto típico do Brasil que se obtém da fermentação natural do amido de mandioca durante o período de 30 a 40 dias seguida de secagem ao sol (CEREDA, 1987). Este amido fermentado tem aplicação diversificada na área da culinária e, devido a seu peculiar "flavor" e comportamento, é insubstituível na confecção de biscoitos de polvilho (NAKAMURA, 1975; CEREDA, 1983a). Quando se prepara o biscoito, ocorre uma grande expansão da massa no forno, formando-se um produto com estrutura alveolar, pouco denso e crocante. Segundo CEREDA & BONASSI (1985), a fabricação do polvilho azedo é feita empiricamente ao nível de indústrias rurais, e em decorrência da fermentação natural, realizada sem controle, origina-se um produto comercial sem uniformidade, mesmo para partidas da mesma origem.

Durante a fermentação do amido de mandioca desenvolve-se uma variada microflora, que em conjunto com a produção de ácidos orgânicos (lático, propiônico, butírico, acético, succínico), podem ser os responsáveis pelas propriedades funcionais do polvilho azedo (CEREDA, 1987). Em ensaios de fermentação no laboratório, CEREDA (1973) determinou a presença de *Bacillus subtilis*, produtor de enzima amilolítica, sugerindo que o polvilho azedo seja um amido enzimaticamente modificado.

Em estudo sobre o processo de fermentação natural do amido de mandioca, muito similar ao do polvilho azedo, realizado na Colômbia, CÁRDENAS & BUCKLE (1980), assumiram que o produto fermentado é um amido modificado por ação ácida e enzimática.

CAMARGO et alii (1988), através de hidrólises brandas do amido de mandioca, enzimáticas ou com ácido clorídrico ou acético,

com e sem a adição de CO_2 ou de ácido láctico ou propiônico, e CÁRDENAS & BUCKLE (1980), através de hidrólises prolongadas do amido, usando ácidos orgânicos, tentaram obter um amido modificado de mandioca com propriedade de expansão similar ao amido fermentado. No entanto, esses amidos hidrolisados secos em estufa apresentaram propriedade de expansão muito pobre.

Considerando-se o longo processo de produção do polvilho azedo comercial e a não uniformidade da sua qualidade, este trabalho teve como principal objetivo o estudo do efeito da modificação ácida e do tipo de secagem nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca, visando obter um amido modificado com propriedade de expansão similar ao polvilho azedo. Sendo assim, o amido de mandioca nativo foi tratado com ácido clorídrico diluído ou com ácidos orgânicos e, a seguir, submetidos a secagem em estufa ou ao sol.

Através do teste do biscoito foram estudados os efeitos do tipo de ácido e das interações ácido-concentração e ácido-tempo de hidrólise na propriedade de expansão dos amidos modificados com ácidos orgânicos secos ao sol.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O GRÂNULO DE AMIDO

2.1.1 - DEFINIÇÃO

O amido é um polímero composto de carbono, hidrogênio e oxigênio na proporção 6:10:5 ($C_6H_{10}O_5$), podendo ser considerado um produto da condensação de unidades de anidroglicose (SWINKELS, 1985a).

2.1.2 - FRACIONAMENTO

Um dos avanços mais importante no estudo do amido foi a descoberta que o grânulo de amido não é um produto homogêneo, podendo ser fracionado em seus componentes, a amilose, que é um polímero essencialmente linear de unidades de glucopirranose ligadas através ligações α -D-(1 $\rightarrow$ 4) e a amilopectina, um polímero altamente ramificado de pequenas cadeias de amilose ligadas ao C-6 do grupo hidroximetil de certas unidades de glucose através de ligações α -D-(1 $\rightarrow$ 6) (GREENWOOD, 1976; BILIADERIS, 1991).

Segundo LINEBACK (1984), o teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com origem botânica, mas geralmente encontra-se nos intervalos de 20-30% em amidos normais de cereais. O mesmo autor informa que algumas variedades de milho, cevada e arroz, referidas pelo termo "waxy" (ceroso) são totalmente constituídas por amilopectina. Em contraste, outros amidos são conhecidos como "high-amilose", pois possuem teores de amilose

acima de 50%.

2.1.3 - ORGANIZAÇÃO MOLECULAR

Os grânulos de amido são birrefringentes e quando observados sob luz polarizada apresentam a típica cruz de malta. Os grânulos apresentam níveis de cristalinidade diferentes na faixa de 15 a 45% e exibem difractogramas de raio-x característicos, em função da origem (ZOBEL, 1984, 1988a).

Os diferentes graus de ordenamento estrutural do grânulo são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade. Segundo BANKS & GREENWOOD (1975), GREENWOOD (1976) e ZOBEL (1984, 1988a), a birrefringência implica unicamente a existência de um alto grau de orientação molecular no grânulo de amido, sem que isso represente alguma forma de cristalinidade. Foi verificado que grânulos de amido, após passarem em um moinho de bolas, e filmes de amilose, perderam a cristalinidade, porém apresentaram-se birrefringentes, com difractogramas de raio-x não característicos, o que constituiu uma evidência de que a cristalinidade não é uma propriedade inerente da birrefringência (ZOBEL, 1984, 1988a).

Os grânulos de amido estão organizados em regiões amorfas e em regiões de maior ou menor cristalinidade. Muitas tentativas têm sido feitas para explicar a propriedade de cristalinidade apontada pelos difractogramas de raio-x característicos. Segundo BANKS & GREENWOOD (1975) e GREENWOOD (1976) FRENCH (1984) e LINEBACK (1984), a amilopectina é aparentemente responsável pela cristalinidade do amido, não existindo evidências que a amilose participe das regiões cristalinas. Esses autores apontam como

suporte dessa teoria o fato dos amidos cerosos apresentarem difractogramas de raio-x similares aos do amido normal, enquanto que os amidos de milho com alto teor de amilose ("amilomaize") exibem baixa cristalinidade. Outro argumento neste sentido se refere ao fato de que quando se extrai a amilose do grânulo, a amilopectina remanescente mantém sua integridade e cristalinidade nativa, conforme demonstrada pelos difractogramas de raio-x. Esta última observação evidencia que, sob condições normais, a amilose não está relacionada com as regiões cristalinas do grânulo.

Segundo FRENCH (1984), podem ser frequentemente observados, por microscopia ótica, anéis de crescimento ("growth rings") em grânulos de amidos grandes, como os de batata e cana, após serem totalmente hidratados. O mesmo ocorre em grânulos de amido tratados quimicamente e particularmente em amidos enzimaticamente erodidos, examinados por microscopia eletrônica de varredura. Os anéis de crescimento também podem ser vistos em finos cortes de amidos modificados por ácidos ou por outros tratamentos químicos, quando examinados por microscopia eletrônica de transmissão.

Segundo FRENCH (1984) esses anéis de crescimento representam camadas concêntricas alternadas de alto e baixo índice de refração, densidade, cristalinidade e resistência ou susceptibilidade a ataques químicos e enzimáticos. As regiões amorfas, correspondentes aos anéis de baixa densidade eletrônica, estão localizadas entre as regiões cristalinas (anéis de alta densidade) e são as mais susceptíveis à erosão química e enzimática.

Os anéis de crescimento estão paralelamente orientados à superfície do grânulo, estando as moléculas do amido

grânulo. Isto é, as moléculas estão alinhadas ao longo de um eixo imaginário que se estende radialmente do hílum à superfície do grânulo. Segundo FRENCH (1984), a amilopectina encontra-se radialmente orientada nesses anéis e parte dela formando as regiões cristalinas (figura 1).

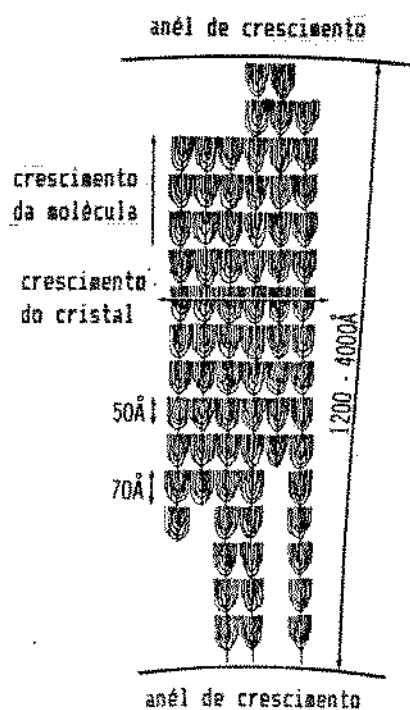


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO DA MOLÉCULA DE AMILOPECTINA NO ANÉL DE CRESCIMENTO

Fonte: French (1984)

KASSENBECK (1978) através de microscopia eletrônica de transmissão, observou em finos cortes de grânulos de amido anéis crescimento bem definidos e alternados com alta e de baixa densidade eletrônica, que se estendem em direção tangencial com periodicidade radial de aproximadamente 80 Å para o amido de trigo e de 70 Å para o amido de milho. Essas dimensões correspondem aos espaços médios dos "clusters" no modelo "clusters" da amilopectina, constituindo uma evidência de sua orientação radial.

Segundo KASSENBECK (1978), no grânulo de amido se observam os arranjos amorfo e radial da amilose e o arranjo radial da amilopectina, formando lamelas cristalinas tangencialmente orientadas.

2.1.4 - MODELOS DE CRISTALINIDADE

Os grânulos de amido são parcialmente cristalinos (esferocristal) apresentando padrões de difração em raio-x distintos, os quais podem ser usados para detectar mudanças na cristalinidade, quando o grânulo é submetido a tratamentos físicos ou químicos (ZOBEL 1984, 1984).

Na década de trinta, KATZ e colaboradores citados por BANKS & GREENWOOD (1975), usando a técnica de difractometria de raio-x, distinguiram três tipos de estruturas cristalinas em grânulos de amido nativo, denominadas A, B e C, que dependem da origem botânica do amido.

O difractograma tipo-A é característico dos amidos de cereais (milho, trigo, arroz); o tipo-B é exibido pelos amidos de tubérculos, frutas e raízes (batata, banana, sagu), amidos retrogradados e amido de milho com alto teor de amilose (40%). O

diffractograma tipo-C, intermediário entre os tipos A e B, é observado em amidos de ervilhas e de vários tipos de feijões, sendo provavelmente uma mistura desses tipos em um mesmo grânulo (BANKS & GREENWOOD, 1975; FRENCH, 1984; BILIADERIS, 1991).

GALLANT et alii (1982), classificaram os diffractogramas dos amidos em dois grupos conforme mostrado na figura 2. O primeiro, do tipo-A que, apresenta dois picos entre 8° e $9^{\circ}\theta$, e um pico nas proximidades de $12^{\circ}\theta$, é exibido pelos amidos de trigo e milho (normal e ceroso). O segundo, do tipo-B, que apresenta um pico a $8^{\circ}.30'\theta$, dois picos a $11^{\circ}.30'$ e $12^{\circ}\theta$ e um pico a $2^{\circ}.52'\theta$, é mostrado pelos amidos de batata e milho com alto teor de amilose. Os diffractogramas dos amidos de tubérculos tropicais foram divididos em dois grupos (figura 3): o tipo-A, apresentado pelos amidos de mandioca, batata doce e inhame (*Discorea dumerotum*) e o tipo-B, apresentado pelos amidos de *Canna edulis* e outros inhames (*Discorea alata*, *D. cayenensis*, *D. bulbifera*, *D. rotundata* e *D. esculenta*). Essa classificação satisfaz os resultados de ROSENTHAL et alii (1974) e FRANCO (1986) que determinaram diffractograma tipo-A para o amido de mandioca. Por outro lado LORENZ & KULP (1982), CAMARGO et alii (1988) e ZOBEL (1988b) determinaram diffractograma tipo C para o amido de mandioca.

2.1.5 - O PROCESSO DE GELATINIZAÇÃO

2.1.5.1 - DEFINIÇÃO

A gelatinização do amido é um importante fenômeno que acontece em várias operações de processamento de alimentos. Os processos de cozimento do pão, de extrusão de cereais, de

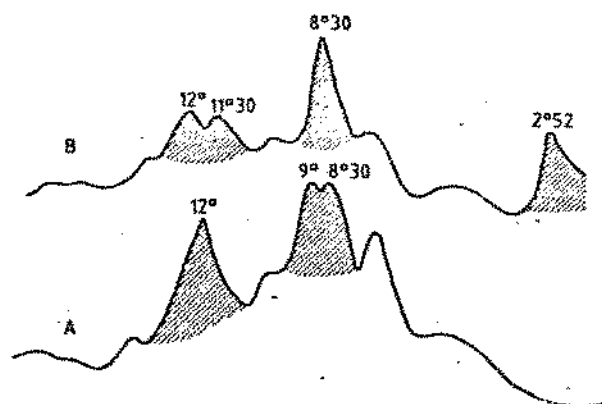


FIGURA 2. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X TIPO A (AMIDOS DE CEREAIS) E TIPO B (AMIDOS DE TUBÉRCULOS)

Fonte: Gallant et alii (1982)

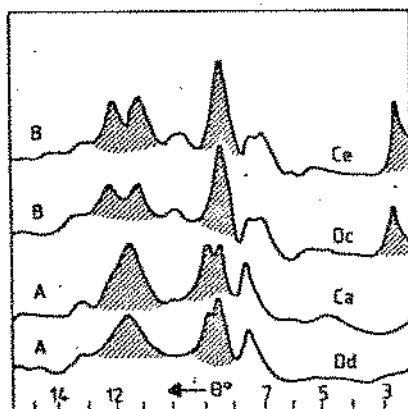


FIGURA 3. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X DE AMIDOS DE TUBÉRCULOS TROPICAIS

TIPO A: *Calocasia antiquorum* (Ca) e *dioscorea dumerotum* (Cd).

TIPO B: *Canna edulis* (Ce) e *dioscorea cayenensis* (Dc).

Fonte: Gallant et alii (1982)

espessamento de molhos e de produção de sopas, entre outros, dependem da gelatinização do amido (MARCHANT & BLANSHARD, 1978).

Os amidos nativos são insolúveis em água em temperaturas menores que a de gelatinização. Eles incham ligeiramente em água fria (10-20%) devido a difusão ou absorção de água nas regiões amorfas, sendo o inchamento reversível na secagem (BILIADERIS 1991). Quando uma dispersão aquosa de amido é aquecida progressivamente se atinge uma temperatura (inicial de gelatinização) na qual acontece a fusão das regiões cristalinas do grânulo. Essa transformação é acompanhada pelo simultâneo processo de hidratação e inchamento irreversível do grânulo, conhecido como gelatinização (FRENCH, 1984). Nessa condição acontecem mudanças irreversíveis na estrutura do grânulo, evidenciadas pela perda da birrefringência e do difractograma de raio-x característico (BILIADERIS, 1991). Um grânulo de amido gelatiniza em um estreito intervalo de temperatura (0.5-1.5°C), enquanto que uma população de grânulos, em um intervalo de aproximadamente 10°C. Além da perda da estrutura cristalina, a gelatinização se caracteriza pela grande absorção de água, resultando na expansão do grânulo e na consequente lixiviação das moléculas de amilose para a solução (HONESEY, 1986). A fusão das regiões cristalinas do amido depende do teor de umidade, sendo que a baixos teores, da ordem de 22%, podem registrar-se temperaturas de fusão acima de 100°C (FRENCH, 1984).

Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas para estudar a gelatinização do amido como: a determinação da viscosidade de pasta, o exame microscópico da perda de birrefringência do grânulo, a transmitância da luz, a ressonância magnética nuclear, o "laser light scattering", a análise térmico diferencial (DTA), a

calorimetria diferencial de varredura, as medidas de inchamento e solubilidade e os métodos enzimáticos (ZOBEL, 1984).

É de interesse notar que o termo gelatinização não tem o mesmo significado para todos os pesquisadores devido aos diferentes métodos de acompanhamento dos eventos que ocorrem durante este fenômeno. Portanto é essencial, na discussão do fenômeno de gelatinização, identificar o método pelo qual as mudanças no amido foram medidas (BILIADERIS, 1991).

2.1.5.2 - DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO

A gelatinização do amido pode ser determinada pela perda da birrefringência do grânulo, sendo o microscópio Kofler, munido de chapa de aquecimento, um meio rápido e simples para a observação da mesma (LEACH, 1965). Na maioria dos casos são registradas as temperaturas inicial, intermediária e final de gelatinização, que correspondem, respectivamente a 2, 50 e 98% da perda da birrefringência da população de grânulos observados (WATSON, 1964). Segundo SWINKELS (1985a) os amidos de batata e mandioca gelatinizam a temperaturas inferiores a dos amidos de cereais.

2.1.5.3 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

LEACH et alii (1959) determinaram o poder de inchamento e de solubilidade de vários amidos no intervalo de temperatura de 50 a 90°C, a fim de conhecer o grau de associação molecular no grânulo de amido, em relação a sua origem botânica. Foram estudados os efeitos de fatores como a presença de ácidos graxos, o tratamento de aquecimento a umidade reduzida, a modificação ácida e

tratamento químico no poder de inchamento e na solubilidade do grânulo de amido. Segundo os mesmos autores, em relação a magnitude das forças de associação molecular, os amidos foram classificados na seguinte ordem decrescente: cereais, raízes e tubérculos.

Os amidos de cereais normais e cerosos exibem curvas de inchamento e solubilidade de dois estágios, o que sugere a presença de dois tipos de forças de associação no grânulo. O amido de cereal normal apresenta menor poder de inchamento que o amido ceroso, sugerindo que a amilose fortalece a estrutura miscelar do grânulo. O amido de mandioca apresenta taxa de inchamento uniforme a temperaturas menores que os amidos de cereais, indicando um menor grau de associação e forças de associação mais uniformes, mostradas na curva de poder de inchamento em estágio único.

No tratamento de aquecimento a umidade reduzida, o amido foi submetido a refluxo em uma mistura de 69% de 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona e 31% de água, ocasionando grande diminuição no poder de inchamento e na solubilidade de amidos batata e mandioca. LEACH et alii (1959), explicaram que esse comportamento é devido ao incremento das forças de associação no grânulo de amido.

KULP & LORENZ (1981) e LORENZ & KULP (1982, 1983) observaram que os tratamentos de aquecimento a umidade reduzida (100°C, 18-27% de água, 16 horas), em amidos de cereais (trigo, cevada, triticales, "red millet"), batata, mandioca e araruta causaram diminuição no poder de inchamento, sendo mais acentuada nos amidos de batata e mandioca. Por outro lado, o tratamento causou aumento da solubilidade nos amidos de cereais acima citados e diminuição

da solubilidade nos amidos de batata, nas temperaturas de 70 e 90°C e nos amidos mandioca e araruta, nas temperaturas de 80 e 90°C. Conforme explicado pelos pesquisadores, as diferenças da solubilidade entre os amidos de cereais e de raízes e tubérculos se devem a diferenças no estado físico da amilose, que nos amidos de cereais se encontra complexada com os lipídios e apresenta a conformação helicoidal. Nos amidos de raízes e tubérculos, com teores de lipídios muito baixos, a amilose se encontra no estado amorfo, sendo convertida à conformação helicoidal menos solúvel pelo aquecimento.

2.1.5.4 - VISCOSIDADE DE PASTA

O inchamento e a posterior dissolução ou fragmentação do grânulo de amido é de grande importância tecnológica. O melhor método para estudar as mudanças de viscosidade devido ao inchamento dos grânulos durante o cozimento de uma pasta de amido, é obtido com o uso do viscoamilógrafo Brabender (SWINKELS, 1985a).

Os amidos de milho e trigo apresentam temperaturas de pasta maiores e picos de viscosidades menores em relação àqueles dos amidos de batata, mandioca e milho ceroso. A suspensão de amido submetida ao aquecimento apresenta incremento da viscosidade até atingir um valor máximo de pico. Quando comparados nas mesmas condições, o amido de batata apresenta o maior pico de viscosidade máxima, seguido dos amidos de mandioca e milho ceroso.

Segundo SCHOCH & MAYWALD (1968) a viscosidade de pasta a quente depende da extensão do inchamento dos grânulos e da resistência que os mesmos apresentam a dissolução pelo calor ou a fragmentação pelo atrito mecânico. Assim, os grânulos de amido de

batata, mandioca e milho ceroso se incham grandemente sob aquecimento, com consequente enfraquecimento das forças de associação, tornando-se frágeis perante o atrito mecânico. Esses amidos apresentam picos de viscosidade máxima elevados, seguido de queda drástica da viscosidade durante o cozimento. Por outro lado, os amidos normais de cereais não apresentam inchamento excessivo resultando em pastas que apresentam picos de viscosidade baixos e ligeira queda na viscosidade durante o cozimento. Segundo ZOBEL (1984), a formação do complexo entre a amilose e os lipídios presentes nos amidos de trigo e de milho causam a diminuição do inchamento do grânulo e o fortalecimento do mesmo, o que se reflete na estabilidade de pasta desses amidos durante o cozimento.

No período de resfriamento os amidos de milho e trigo, retrogradam mais facilmente que os amidos de batata e mandioca. Esta maior retrogradação dos amidos de cereais pode ser causada pelo alto teor de amilose (28%) e pelo seu tamanho molecular relativamente baixo (DP de 200-1200). O amido ceroso de milho apresenta taxa mais baixa de retrogradação devido a ausência de amilose (SWINKELS, 1985b).

2.1.6 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade intrínseca é essencialmente uma medida da fricção interna ou resistência ao deslocamento de moléculas de alto peso molecular em solução e, quando determinada em uma série homóloga, de um tipo único de moléculas, constitui um excelente critério de avaliação do tamanho molecular (LEACH, 1963).

A viscosidade intrínseca tem sido usada como um indicador do

grau de hidrólise em amidos modificados por ácidos diminuindo, para um mesmo tipo de amido, com a intensidade do tratamento hidrolítico (LANSKY et alii, 1949; KERR, 1950).

FRANCO (1986) usou a viscosidade intrínseca como um indicador auxiliar para determinar o efeito da diálise na susceptibilidade a α -amilase e/ou amiloglucosidade nos amidos de milho e mandioca. Quando a hidrólise foi realizada com diálise simultânea dos produtos da hidrólise, os amidos apresentaram valores de viscosidade menores que os amidos não dializados, nas mesmas condições de hidrólise. A viscosidade intrínseca foi também usada para verificar a forma de ação dessas enzimas sobre os grânulos dos amidos de milho e mandioca. O decréscimo sensível no valor da viscosidade intrínseca, em relação ao amido nativo, sugeriu que o ataque enzimático não se limitou à superfície do grânulo, senão que as enzimas penetraram dentro da rede molecular do amido.

RAMIREZ-ASQUIERI (1990) em estudo da fermentação da fécula de mandioca usou a viscosidade intrínseca como um indicador de modificação física no grânulo amido. Os amidos fermentados apresentaram menores valores de viscosidade em comparação aos amidos não fermentados.

2.1.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A partir da década do 70, a microscopia eletrônica de varredura (SEM) tem sido amplamente usada em diversos estudos relativos ao grânulo de amido. Segundo GALLANT (1976), a SEM tem sido usada em estudos morfológicos de amidos nativos e para se conhecer a forma de ação das enzimas amilolíticas sobre o grânulo de amido, que depende do tipo de enzima e da origem botânica do

mesmo. Além disso a SEM tem sido usada para examinar o efeito da modificação ácida em grânulos de amido, para discernir sobre o efeito físico do ultrassom e ainda em estudos do processo de gelatinização.

2.2 - MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO

2.2.1 - DEFINIÇÃO

De uma maneira geral os amidos modificados por ácido são obtidos pelo tratamento ácido do amido nativo a temperatura abaixo do ponto de gelatinização. Durante a modificação o amido é parcialmente degradado, mantendo a mesma forma granular, birrefringência e solubilidade em água fria.

2.2.2 - HISTÓRICO

Segundo citações de SHILDENECK & SMITH (1967), ROHWER & KLEM (1984) e MA & ROBYT (1987), NAEGELI em 1874 foi o primeiro a reportar o tratamento do amido com ácido. Nesse trabalho, o amido foi submetido à ação de solução de ácido sulfúrico 15%, pelo período de um mês, a temperatura ambiente, produzindo uma fração ácido-resistente constituída por grânulos altamente fragmentados, conhecida como *Naegeli Amilodextrina*. Segundo esses mesmos autores, LINTNER em 1886 foi o primeiro a preparar amido modificado por ácido com a manutenção de sua forma granular. No referido trabalho, o amido de batata foi tratado com solução de ácido clorídrico a 15%, por 7 dias, à temperatura ambiente, ou por 3 dias a 40°C, ou alternativamente com ácido sulfúrico a 15% por 7

dias a 40°C, produzindo nos três casos uma idêntica modificação. O amido filtrado, lavado com água e seco, é conhecido genericamente como *Amido líntrnerizado* que, na presença de água quente e em concentração de 2%, forma uma solução clara e estável por vários dias.

SMALL (1919) publicou um estudo sobre a preparação de amido solúvel com mínima produção de dextrinas de baixo peso molecular. O amido de milho foi submetido a refluxo em etanol 95% contendo de 0.2 a 1.6% de ácido clorídrico por 6 a 15 minutos.

2.2.3 - OBTENÇÃO

Na revisão bibliográfica não foram encontrados referências que descrevam de forma detalhada o processamento industrial de obtenção do amido modificado por ácidos.

Os amidos modificados por ácido são em geral classificados de acordo com o número de fluidez alcalino (AFN), que é um parâmetro inversamente proporcional à viscosidade.

KATZ, citado por SHILDNECK & SMITH (1967), estudou a relação entre a concentração do ácido e a fluidez do amido modificado. Na modificação do amido de milho com ácido sulfúrico a 50°C e 24 horas de hidrólise, o AFN foi de 13 e 74 para concentrações de ácido de 0.06 e 0.61%, respectivamente.

Em estudo sobre a degradação do amido de batata pela modificação ácida, ALI & KEMPF (1986) prepararam suspensões de amido a 35-40% em ácido clorídrico 0.5N, as quais foram mantidas a 50°C por períodos de 0.75, 1.5, 3.0 e 4.5 horas. Após centrifugação, parte do amido foi resuspendido em água e neutralizado, enquanto outra parte foi lavada até a eliminação do

cloreto. Neste último caso, os amidos modificados apresentaram, respectivamente, números de fluidez alcalina (AFN) de 13.3, 34.6, 74 e 82. O amido neutralizado após 3 horas de hidrólise apresentou o valor de 41.5 de fluidez alcalina.

Em estudos sobre as propriedades das frações do amido, LANSKY et alii (1949) prepararam duas séries de amido de milho modificados por ácido. Suspensões de amido a 40% de concentração foram tratadas com ácido clorídrico 0.075N a temperatura de 50°C por de 5, 16, 26 e 40 horas e com ácido clorídrico 0.3N por 2, 7 e 16 horas. O material obtido foi neutralizado a pH 6.0 com carbonato de sódio e em seguida filtrado, lavado e seco em estufa. As viscosidades intrínsecas dos amidos modificados nas séries com os ácidos mais e menos diluídos foram de 1.06 a 0.37 e de 0.89 a 0.24, respectivamente.

De acordo com KERR (1950), o amido modificado por ácido pode ser preparado por agitação de uma suspensão de amido em ácido sulfúrico 0.1 a 0.2N a temperaturas de 50 a 55°C, até se atingir a viscosidade desejada. A suspensão é neutralizada com carbonato de sódio e o amido é recuperado por filtração, lavado e seco.

SING & ALI (1987) modificaram amidos de arroz, mandioca, batata, milho e outros, usando suspensões de amido a 30% em ácido clorídrico 0.5N a 50°C, mantidas sob agitação regular por tempos de 0.75, 1.5 e 3 horas. Após as hidrólises as suspensões foram neutralizadas com hidróxido de sódio e o amido lavado e seco.

2.2.4 - TEORIA DA MODIFICAÇÃO ÁCIDA

O grânulo de amido pode ser degradado pela ação de ácidos, diluídos a temperaturas abaixo do ponto de gelatinização,

ocorrendo hidrólise das macromoléculas, porém sem afetar a forma externa e a birrefringência dos grânulos. Durante a modificação ácida ocorre uma erosão gradual do grânulo com conseqüente produção de açúcares solúveis, porém, a julgar pela aparência microscópica e pela difração de raio-x, a estrutura cristalina do grânulo se mantém intacta (FRENCH, 1984).

A modificação ácida do amido se dá inicialmente pela ação do ácido sobre a região gel ou amorfa do grânulo, que é mais susceptível à degradação (KERR, 1950; MUSSULMAN & WAGONER, 1968; FRENCH, 1984). O trabalho de microscopia eletrônica de transmissão do amido de milho modificado por ácido (MULSSUMAN & WAGONER, 1968) mostrou que os anéis de baixa densidade eletrônica do grânulo, referentes à região amorfa, foram completamente desintegrados, enquanto que os anéis de alta densidade eletrônica, relativos à região cristalina apresentaram desintegração limitada. A degradação da região amorfa do grânulo provocou a redução na viscosidade de pasta do amido (SHILDNECK & SMITH, 1967; RADLEY, 1976; FRENCH, 1984), o aumento da cristalinidade, a julgar pelo difractograma de raio-x (ROBIN et alii, 1974 e 1975; FRENCH, 1984) e aumento da habilidade de formação de gel (SHILDNECK & SMITH, 1967; RADLEY, 1976).

ALI & KEMPF (1986) trataram suspensões de amido de batata à 40% de concentração com ácido clorídrico 0.5N a 50°C por períodos de 45 minutos a 4.5 horas, sendo determinada a degradação do amido através do peso molecular médio e do número de fluidez alcalina (AFND). Foi observada degradação rápida do amido na primeira etapa da modificação, correspondente aos 45 minutos iniciais, onde o peso molecular médio foi reduzido de 343,000 a 14,000. Após esse período, o tratamento ácido provocou degradação pequena e lenta,

sendo obtido peso molecular médio de 10,700 após três horas de hidrólise. Por outro lado, o AFN incrementou progressiva e rapidamente de, 13.3 nos primeiros 45 minutos, para 74 após três horas de hidrólise, a partir da qual a taxa de incremento sofreu uma queda, sendo o AFN igual a 82, após 4.5 horas de tratamento. Esses autores ressaltam o fato do incremento abrupto do número de fluidez alcalina, no período até três horas de hidrólise, não ser acompanhado de queda considerável do peso molecular médio. Para explicar esse fenômeno foi levantada a hipótese do ataque ácido às forças de coesão, relativas às pontes de hidrogênio que mantêm juntas as cadeias moleculares, as quais tornariam-se mais acessíveis e susceptíveis ao ataque ácido, após a quebra inicial das moléculas. Desta forma, o aumento da fluidez seria decorrente do enfraquecimento progressivo das forças de coesão.

ROBIN et alii (1974), estudaram a hidrólise progressiva do amido de batata com ácido clorídrico 2.2N a 35°C, por um período de 40 dias. A porcentagem do amido solubilizado em relação o tempo de hidrólise, mostrou uma curva com dois estágios distintos. O primeiro, de alta velocidade, atribuído a hidrólise da região amorfa e correspondente a faixa de 0 a 8 dias de hidrólise e o segundo estágio, de 8 a 40 dias com baixa velocidade, devido à lenta hidrólise da região cristalina. O amido com 40 dias de tratamento, correspondendo a 85% de hidrólise, apresentou difractograma de raio-x similar ao do amido nativo com relação à localização dos picos, embora com maior intensidade, o que demonstrou o ataque preferencial do ácido na região amorfa do grânulo. Esses pesquisadores, utilizando a técnica de cromatografia de permeação em gel, seguida de digestões enzimáticas sucessivas com pululanase e β -amilase, estudaram as

frações do amido de batata líntrizado após 15, 70 e 85% de hidrólise, que corresponderam respectivamente a 2, 20 e 40 dias de tratamento ácido. No início da hidrólise (15%), o amido foi transformado em três frações; a fração I, composta principalmente por material ramificado; a fração II, identificada enzimaticamente como material de ramificação simples e grau de polimerização (DP) de 25, e a fração III, essencialmente linear com DP de 15. Com o decorrer do tempo de hidrólise a fração I desapareceu e as frações II e III aumentaram, sendo os componentes da fração II hidrolizados mais rapidamente que aqueles da fração III. Após 40 dias de tratamento foram obtidas apenas as frações II e III, tendo esta última fração um incremento considerável, aparecendo como a parte mais ácido-resistente e cristalina do grânulo de amido. Os pesos moleculares das frações II e III mantiveram-se constantes durante a hidrólise, o que poderia ser explicado pela ausência de degradação na região cristalina, sugerindo a impossibilidade de a água ou os íons H_3O^+ penetrarem na região cristalina do grânulo de amido.

Segundo ROBIN et alii (1974), os principais resultados do tratamento do amido de batata com ácido clorídrico 2.2N por 40 dias a 35°C podem ser explicados através do modelo "clusters" da amilopectina (figura 4), através do qual se explica a formação das frações ácido-resistentes II e III. Neste modelo admite-se que a associação em "clusters" das cadeias A com DP de 15 constituem a região cristalina do grânulo de amido, com dimensão de 60 Å, visto que o resíduo glucopiranosil equivale a 4 Å. Os mesmos pesquisadores sugeriram que nas áreas intercristalinas, localizadas entre dois sucessivos "clusters" ou camadas cristalinas, encontram-se a maioria das ligações α -1,6

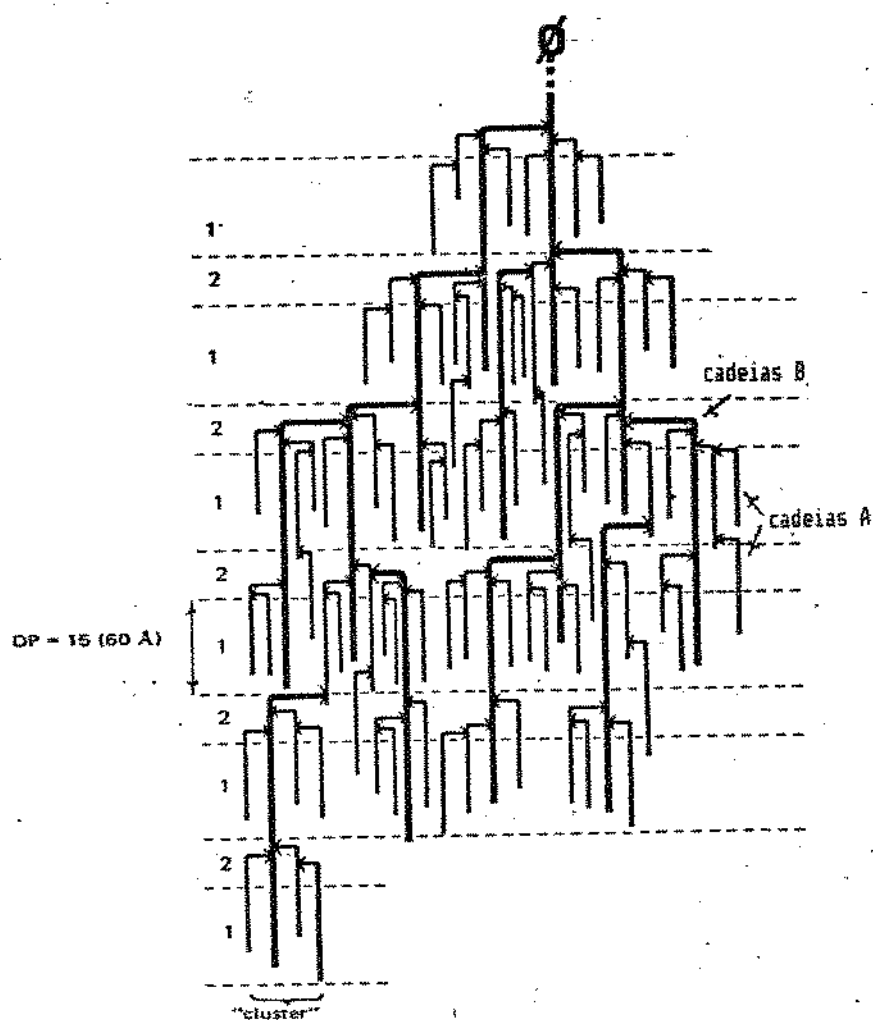


FIGURA 4. MODELO "CLUSTER" DA AMILOPECTINA.

1 = Áreas cristalinas, 2 = Áreas amorfas, ϕ = Extremo redutor.

DP = Grau de polimerização.

Fonte: Robin et alii (1974)

(A→A, A→B, B→B, B→A), susceptíveis a hidrólise e que permitem a formação de material com uma ramificação simples e de material linear. A presença de material com ramificação única no amido modificado por ácido pode ser explicada pela localização de algumas ligações α -1,6 em áreas menos susceptíveis a hidrólise e portanto mais comprometidas com as áreas cristalinas.

WATANABE & FRENCH (1980), estudando o arranjo estrutural de amilodextrinas de amido de milho ceroso através do fracionamento por cromatografia de permeação em gel, determinaram que a fração II apresentou material com uma ramificação simples e com DP de 25. Esses pesquisadores sugeriram que a resistência à hidrólise de certos pontos de ramificação é devido a existência das cadeias de amido em dupla hélice, que se formam rapidamente entre as cadeias do "clusters", ficando todos os átomos de oxigênio das ligações glucosídicas, incluindo àqueles dos pontos de ramificação, fortemente protegidos em um ambiente não reativo onde são substancialmente resistentes ao ataque ácido devido a incapacidade de penetração dos íons de hidrogênios.

Embora seja aceito por vários autores que durante a modificação ácida do amido a região amorfa ou gel é a mais susceptível à degradação, não há consenso com relação a qual das macromoléculas, amilose ou amilopectina é preferencialmente atacada.

KERR, citado por SHILNECK & SMITH (1967), estudou através da técnica de pressão osmótica o grau de polimerização médio das frações amilose e amilopectina preparadas de amido de milho modificado por ácido, concluindo que o ataque do ácido ao amido de milho no início da modificação ácida ocorreu preferencialmente sobre a amilopectina.

ROBIN et alii (1974) em estudo sobre o resíduo insolúvel do amido de batata 15% hidrolisado, após 2 dias de tratamento com ácido clorídrico, observaram que, através da cromatografia de permeação em gel, a fração I desapareceu após hidrólise com pululanase, mostrando ser formada apenas por amilopectina residual e sugerindo que a amilose foi fortemente degradada pelo tratamento ácido. O teor de amilose determinada pelo método amperométrico diminuiu gradativamente durante o percurso da hidrólise, atingindo níveis próximos a zero, para o amido 15% hidrolisado. Os autores acham difícil explicar a hidrólise preferencial da amilose e sua completa eliminação em polissacarídeos residuais após 15% de hidrólise. Os resultados obtidos permitiram concluir que ocorreu uma rápida hidrólise da amilose em cadeias com DP menor que 60, as quais são muito pequenas para formar o complexo azul com iodo.

Nos amidos de cereais parte dos lipídios estão complexados com a amilose. Segundo FRENCH (1984), a resistência à degradação do complexo amilose-lipídio pela ação de ácidos diluídos, mesmo durante longos tratamentos, tem levado à falsa idéia que a amilose se encontra na região cristalina do grânulo de amido. Quando os lipídios são extraídos antes do tratamento ácido, a amilose é rapidamente degradada.

2.2.5 - PROPRIEDADES

Os amidos modificados por ácidos se diferenciam do amido nativo por apresentarem menor viscosidade de pasta quente, maior relação entre viscosidade de pasta fria e quente, maior número alcalino, menor viscosidade intrínseca, menor afinidade de iodo, maior temperatura de gelatinização e maior pressão osmótica, o que

significa menor peso molecular médio, maior solubilidade em água quente a temperatura ligeiramente abaixo da gelatinização, maior absorção de hidróxido de sódio, menor taxa de dissolução em dimetil sulfóxido a frio e maior conteúdo de fração precipitável em pentasol, exceto, para amidos altamente modificados (SHILDNECK & SMITH, 1967; RADLEY, 1976; ROHWER & KLEM, 1984).

MAZURS et alii (1957) verificaram uma diferença muito grande na viscosidade de pasta, entre o amido nativo de milho e aquele modificado a 80 AFN, tornando difícil compará-los a uma mesma concentração de amido. A 7.5% de concentração, o amido nativo excedeu as 1000 unidades viscoamillográficas, enquanto que o amido modificado não apresentou viscosidade nessa concentração.

Segundo KATZ, citado por SHILDNECK & SMITH (1967), a viscosidade de pasta de soluções diluídas de amido em água quente, está relacionada com a suspensão de grânulos inchados e grânulos fragmentados (fase gel descontínua) em uma solução aquosa de macromoléculas de amido (fase líquida contínua). SHILDNECK & SMITH (1967), acreditam que a baixa viscosidade de pasta quente de amidos modificados por ácido se deve a sua maior solubilidade (em relação ao amido nativo) e portanto, ao menor volume das frações na fase gel contínua da pasta.

LEACH et alii (1959), em estudo sobre o poder de inchamento e solubilidade de vários amidos verificaram que o amido de milho modificado por ácido com AFN de 80 foi quatro vezes mais solúvel que o amido nativo em água a 85°C, porém nessa mesma temperatura, o resíduo insolúvel do amido modificado apresentou poder de inchamento aproximadamente 50% maior que o resíduo insolúvel do amido nativo.

SJOSTROM, citado por RADLEY (1976), verificou que a faixa de

temperatura de gelatinização Kofler do amido de milho modificado de 80 AFN foi 7°C maior que a do amido nativo. Esse autor argumentou que o fenômeno foi devido ao incremento da organização miscelar no grânulo do amido modificado. Desta forma, o ácido hidrolisou as cadeias das macromoléculas do amido, as quais se distribuem acaso na região amorfa do grânulos. Os fragmentos de cadeias curtas retrogradaram ou associaram-se formando material mais cristalino, que requereu maior temperatura para ser gelatinizado.

O poder de gelificação dos amidos é definido como a relação entre a viscosidade de pasta a frio e a viscosidade de pasta quente, e sob condições padronizadas pode ser aumentado pelo incremento da concentração do ácido e pela redução do tempo do tratamento (SHILDNECK & SMITH, 1967; RADLEY, 1976). Segundo ROHWER & KLEM (1984), a hidrólise do amido catalizada por ácido atuou tanto nos pontos de ramificação como nos segmentos lineares, e portanto o maior poder de gelificação dos amidos modificados por ácidos foi atribuído à redução do grau de ramificação e ao incremento dos segmentos lineares.

2.3 - O AMIDO DE MANDIOCA

2.3.1 - OBTENÇÃO

O processo de produção de amido de mandioca, independentemente da técnica empregada, consiste na lavagem e descascamento das raízes, seguida da ralagem ou desintegração para liberação dos grânulos de amido e da purificação para a separação das fibras e do material solúvel. Na etapa final, o amido é

submetido ao processo de secagem (CIACCO & CRUZ, 1982; VILELA & FERREIRA, 1987).

No Brasil existem três tipos de processo de obtenção de amido de mandioca, sendo um deles muito rudimentar e do tipo "caseiro". Os outros dois tipos são adotados pelas pequenas a médias empresas e pelas grandes indústrias. A tabela 1 apresenta os equipamentos usados em cada etapa da extração, de acordo com o nível de industrialização.

2.3.1.1 - PEQUENAS E MÉDIAS INDÚSTRIAS

São consideradas indústrias de pequeno a médio porte aquelas que produzem de 1 a 5 toneladas de amido por dia (VILELA & FERREIRA, 1987). A figura 5 mostra o fluxograma deste tipo de indústria. A etapa inicial do processo consiste no recebimento das raízes e na lavagem, normalmente realizada em lavador-desempedrador. Esse equipamento consiste de cilindros com paredes de madeira e um eixo longitudinal móvel com hastes metálicas em disposição helicoidal, que movimentam as raízes e promovem, pelo atrito, a saída da película externa de coloração castanha. As raízes lavadas e descascadas são transportadas, através de uma esteira, para o ralador. A ralação é uma etapa importante, pois ocorre o rompimento das células e a liberação dos grânulos de amido. O ralador consta de um cilindro rotativo com lâminas dentadas na superfície, que ralam as raízes de encontro ao próprio cofre de proteção (VILELA & FERREIRA, 1987).

A massa ralada é bombeada para as escovadeiras, que são equipamentos constituídos por uma calha de fundo semicilíndrico, metálico e perfurado com crivos muito finos. Longitudinalmente,

TABELA 1. ETAPAS E EQUIPAMENTOS USADOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA

Etapa do processo	Equipamentos utilizados	
	Pequenas e médias Indústrias	Grandes Indústrias
Lavagem e Descascamento	lavador-descascador	lavador-descascador
Desintegração	ralador-depurador	picador-desintegrador
Extração	escovadeiras e peneiras vibratórias	extractores e peneiras cônicas horizontais
Purificação	planos de sedimentação e turbinas	centrífugas e ciclones
Secagem	secador de túnel	secador pneumático ("flash dryer")

Fonte: Vilela & Ferreira (1987)

há um eixo móvel provido de escovas de cerdas vegetais dispostas de forma helicoidal. Acima dele, paralelamente, é colocado um tubo aspersor, que injeta água no sistema. Essas escovas giram impulsionando a raladura de uma extremidade a outra da escovadeira, ao mesmo tempo que a comprimem contra as paredes metálicas. Jatos de água, juntamente com a ação das escovas sobre a massa ralada, ajudam a passagem do amido através dos crivos (LIMA, 1982; VILELA & FERREIRA, 1987). A massa ralada, parcialmente esgotada de amido, sai na extremidade da escovadeira sendo levada a um segundo ralador para ser submetida a nova trituração, seguida de separação do material amiláceo em escovadeira.

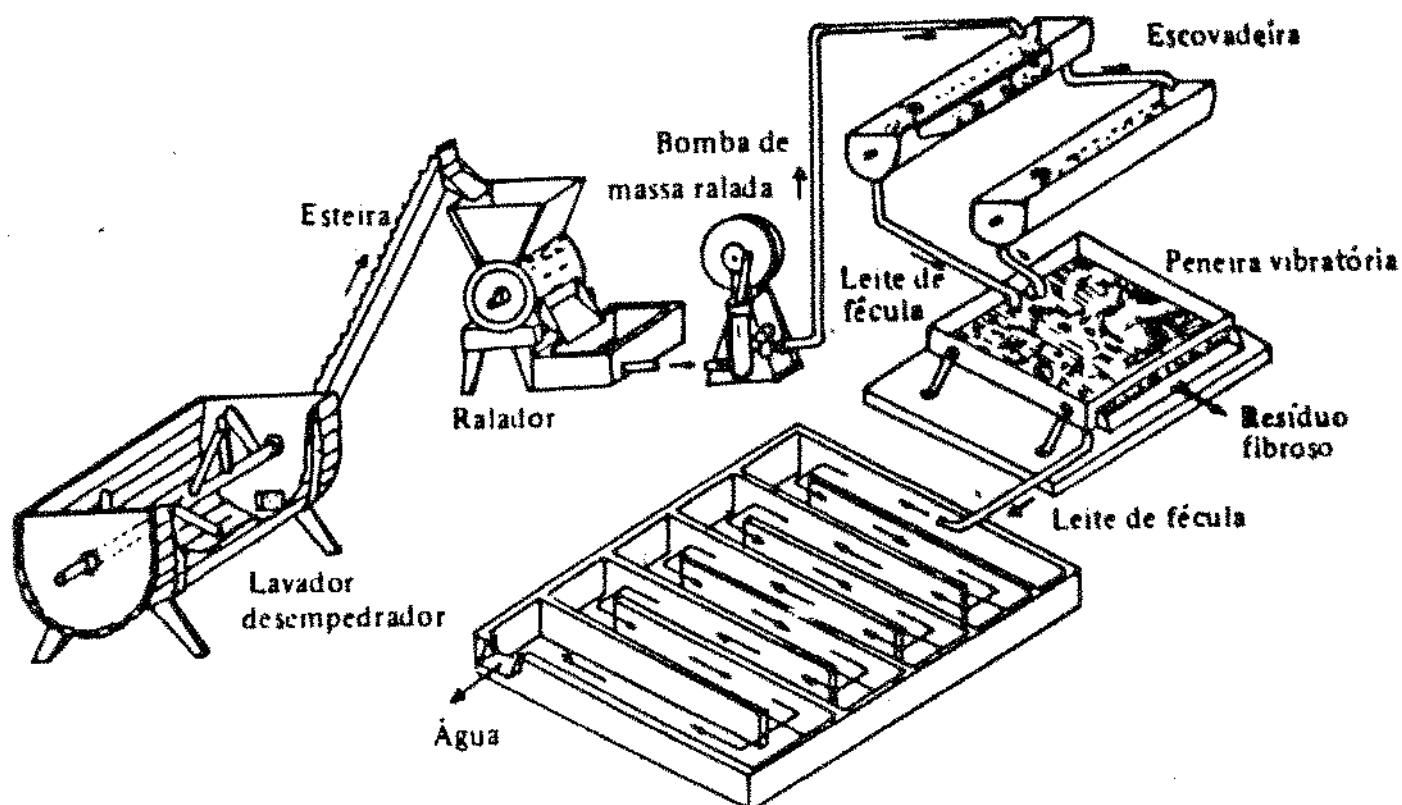


FIGURA 5. ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA NAS INDÚSTRIAS DE PEQUENO A MÉDIO PORTE

Fonte: Lima (1982)

O material que passa através dos crivos da escovadeira é levado para peneiras vibratórias, onde ficam retidos os "bagacilhos" (material fibroso). A massa que passa pela primeira peneira segue para outra, de orifícios menores, o que possibilita reter fibras e impurezas menores. A suspensão aquosa contendo amido, proteína e outras impurezas é denominada "leite do amido" (CIACCO & CRUZ, 1982; LIMA, 1982; VILELA & FERREIRA, 1987). Na etapa seguinte o "leite do amido" (3-5 Bé) é encaminhado para os planos ou canais de decantação em zigue-zague, que possibilitam a decantação do amido e a eliminação contínua da água (LIMA, 1982; VILELA & FERREIRA, 1987). Quando a operação de decantação é realizada por longo tempo pode ocorrer o início da fermentação do amido, o que é indesejável no processo de produção do amido. Entretanto, através desta fermentação em tanques de alvenaria, pode-se obter um produto de grande aceitação para a fabricação de biscoitos, que é o polvilho azedo, ou seja, o amido de mandioca fermentado (CIACCO & CRUZ, 1983).

Os planos de decantação podem ser substituídos por turbinas centrífugas, que giram a rotação de 1500-2000 rpm, com malhas que retêm o amido e deixam passar a água e partículas menores. O material amiláceo decantado ou turbinado contém impurezas, sendo normalmente submetido a purificação. Nesse processo, o material é colocado em tanques com agitadores para resuspensão em água, seguida de decantação ou centrifugação. O amido purificado, decantado ou turbinado, é seco em secadores de túnel por aproximadamente 12 horas, a temperaturas inferiores a 45°C para evitar a gelatinização do amido (LIMA, 1982; VILELA & FERREIRA, 1987).

2.3.1.2 - GRANDES INDÚSTRIAS

Geralmente as indústrias produtoras de amido de mandioca de grande porte são completamente automatizadas, reduzindo o tempo do processo de várias horas, nos demais processamentos, para alguns minutos, o que evita as fermentações prejudiciais à qualidade do amido.

Nas grandes indústrias (figura 6), as raízes são recebidas em depósitos abertos de concreto dispostos em seções para evitar a misturas das raízes de diferentes lotes. As raízes são encaminhadas do depósito ao lavador, o qual é dividido em duas seções, uma para a lavagem e outra para o descascamento das raízes. No final desta etapa, a mandioca é cortada em pedaços de aproximadamente 30mm de espessura seguindo, por um transportador de rosca, ao desintegrador de alta velocidade periférica (mínimo de 40 m/s), que possibilita o rompimento das células e a liberação dos grânulos de amido (VILELA & FERREIRA, 1987).

A extração do amido é feita em extratores cujo princípio de funcionamento se baseia em cones rotativos providos de tela de peneiração, com crivos alongados de 125-250 μ m de largura. O material desintegrado passa por uma série de extratores cada vez mais finos. O "leite de amido" que sai dos primeiros extratores com tela de 125-250 μ m é bombeado para outro conjunto de extratores do mesmo tipo, porém, equipado com tela de 60-80 μ m. O "leite do amido", livre de fibras, contém ainda componentes solúveis como proteínas, lipídios, açúcares, etc, que são separados na próxima etapa de refinação, juntamente com a água. A suspensão destes componentes em água denominada "água vegetal", deve ser rapidamente eliminada, a fim de evitar a fermentação e a formação

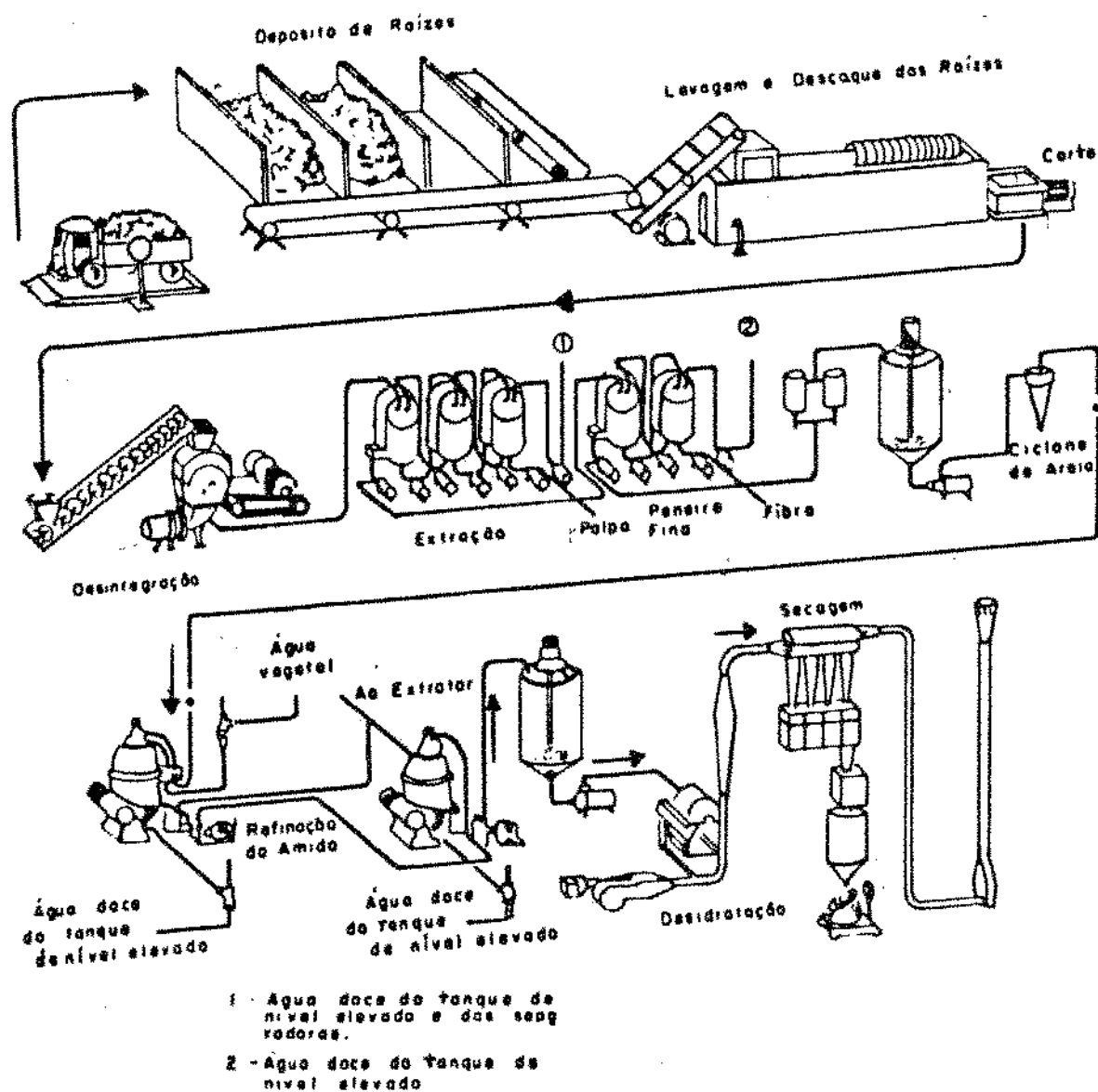


FIGURA 6. ESQUEMA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA NA GRANDE INDÚSTRIA

Fonte: Vilela & Ferreira (1987)

de complexos com o amido, que dificultam a sua purificação. Nesta etapa, centrífugas modernas substituem os tanques, os planos de decantação e as turbinas. Para proteger as centrífugas, o leite de amido passa antes por um filtro de areia e um ciclone. A alta eficiência da separação do amido e da água vegetal são conseguidas graças a discos cônicos existentes dentro do rotor. Para garantir alta qualidade são instaladas duas separadoras em série. Nesta operação o amido sai com uma concentração de 20-22°Bé. O amido refinado é conduzido para um filtro contínuo a vácuo, onde o teor de umidade é reduzido para 40-45%. A seguir o amido é secado em secador pneumático tipo "flash" em tempo bastante curto, não havendo risco de degradação ou modificação dos grânulos. O secador possui regulagem automática da umidade final dentro dos limites de 12-13%. Neste sistema de secagem o amido obtido é de granulosidade bem fina (CIACCO & CRUZ, 1982; LIMA, 1983; VILELA & FERREIRA, 1987).

2.4 - O AMIDO DE MANDIOCA FERMENTADO - "POLVILHO AZEDO"-

O polvilho azedo é um produto típico do Brasil que se obtém da fermentação natural do amido de mandioca em um período de 30 a 40 dias (CEREDA, 1987). Segundo CEREDA & BOSSANI (1985), a fabricação do polvilho azedo é feita empiricamente ao nível de indústrias rurais, e em decorrência da fermentação natural realizada sem controle, origina-se um produto comercial sem uniformidade, mesmo em partidas da mesma origem. O amido fermentado tem uma aplicação diversificada na área da culinária e, devido a seu peculiar "flavor" e comportamento, é insubstituível na confecção de biscoito de polvilho (NAKAMURA, 1975; CEREDA,

1983). Quando se prepara o biscoito ocorre uma grande expansão da massa no forno, formando-se um produto com estrutura alveolar, pouco denso e crocante. CÁRDENAS & BUCKLE (1980) e FIGUEROA & ESCOBAR (1990) informam que nas áreas rurais da Colômbia são produzidas artesanalmente, através da fermentação natural, amido de mandioca fermentado de aroma singular, que se utiliza para a elaboração de um produto tipicamente expandido chamado "pan de yuca".

2.4.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO

O procedimento para a obtenção do polvilho azedo consta basicamente de 2 etapas, sendo a primeira a fermentação do amido, seguida da secagem ao sol. Nas indústrias que se dedicam a produção exclusiva de polvilho azedo, ele é considerado como o produto principal. No entanto, a fermentação do amido eliminado no processo de fabricação da farinha de mandioca, após a prensagem da massa ralada, produz o polvilho azedo, que nesse caso é considerado um subproduto (CEREDA, 1973; NAKAMURA, 1975).

2.4.1.1 - FERMENTAÇÃO

Independentemente do processo usado na extração e purificação, o amido é colocado para fermentar em cochos de madeiras ou em tanques de alvenaria. É prática comum deixar o amido coberto com aproximadamente 10 a 20 cm de água sobrenadante (CEREDA, 1973; NAKAMURA, 1975). Os tanques de fermentação geralmente ficam em baixo de galpões abertos lateralmente para proteção contra as intempéries ou material

estranho (NAKAMURA, 1975).

2.4.1.2 - TEMPO DE FERMENTAÇÃO

Com relação ao tempo de fermentação do amido para produção de polvilho azedo, os trabalhos citados na literatura não estabelecem um tempo fixo. BROMELIUS (1940) acredita que 3 dias de fermentação são suficientes, enquanto que ZAMITH (1911), FIGUEIREDO (1936) e SILVEIRA (1956) afirmam que são necessário 20 dias. Segundo CEREDA (1987), a fermentação nas regiões produtoras de polvilho azedo de Minas Gerais ocorre em média em 30 a 40 dias, podendo alcançar 60 dias no início da safra.

Na Colômbia o amido de mandioca fermentado, conhecido como "almidón agrio", é produzido por processo muito similar à fabricação do polvilho azedo no Brasil. Segundo CARDENAS & BUCKLE (1980), o tempo de fermentação varia de 20-30 dias, o que acorda com FIGUEROA & ESCOBAR (1990), que citaram aproximadamente 3 semanas.

Não há um indicador preciso para determinar o ponto final da fermentação. Segundo FIGUEIREDO (1936) o aparecimento de bolhas na superfície do sobrenadante após 20 dias de fermentação caracteriza o final da fermentação. CEREDA (1973) em ensaio de fermentação no laboratório observou o aparecimento das bolhas no segundo dia da fermentação não sendo, no entanto, uma indicação do final da fermentação.

2.4.1.3 - MICROORGANISMOS PRESENTES

Durante o período que o amido é deixado nos tanques de

fermentação é desenvolvida uma microflora muito variada. Em ensaios de fermentação realizados em laboratório durante 30 dias, CEREDA (1973) observou a presença predominante de *Bacillus subtilis* e *Leuconostoc citrovorum*, enquanto que na análise do processo industrial de fermentação, além desses microorganismos, foi detectada a presença do *Lactobacillus plantarum*.

NAKAMURA (1975) informou que em ensaios de fermentação em laboratório se destacaram, com maior frequência, os *Bacillus sp.*, os *Lactobacillus sp* e as leveduras, sendo detectada atividade amilolítica dos microorganismos isolados, do segundo ao nono dia de fermentação. Apesar de ser detectada atividade amilolítica, das 33 linhagens de microorganismos isolados ao longo da fermentação industrial do amido, muitas delas não apresentaram a referida atividade. CÁRDENAS & BUCKLE (1980) analisaram 5 amostras de diferentes indústrias de amido fermentado e determinaram a presença, em maior e menor frequência, do *Lactobacillus plantarum* e o *Lactobacillus casei*, respectivamente. Esses autores também determinaram a presença do fungo *Geotrichum candida*, que está frequentemente associado à fermentação láctica em alimentos.

Na África, em produtos obtidos a partir da mandioca fermentada, foram isolados vários microorganismos. O *Lactobacillus plantarum* foi detectado no "gari" (NGADA & LEE, 1979), enquanto que o *Lactobacillus sp* e *Leuconostoc sp* foram encontrados no produto chamado "foo-foo" (OKAFOR et alii, 1984). No "chikwangu", um tipo de pão feito com mandioca foram encontrados o *Lactobacillus plantarum*, o *Lactobacillus casei*, o *Lactobacillus fermentum* e o *Lactobacillus brevis*, com predominância do *Lactobacillus plantarum* (REGEZ et alii, 1988). O *Lactobacillus plantarum* tem sido grandemente responsabilizado pelas

características organolépticas desses três produtos.

2.4.1.4 - PRODUTOS FORMADOS

Tanto na fermentação industrial do amido de mandioca como nos ensaios de laboratório, foi determinada a presença dos ácidos láctico, butírico, propiônico, acético, fórmico e succínico (CEREDA, 1973). Com base na reconhecida atividade amilolítica do *Bacillus subtilis* e nas observações em microscópio ótico de grânulos de amido erodidos, CEREDA (1987) concluiu que o polvilho azedo é um amido enzimaticamente modificado. A mesma autora acredita que os compostos aromáticos produzidos pelas leveduras na fase final da fermentação, em conjunto com os ácidos orgânicos, são os responsáveis pelas características organolépticas do polvilho azedo comercial.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi observado, no grânulo de amido fermentado, a presença de pequenos canais característicos de um ataque enzimático (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980). Baseados nesta observação e na produção de ácidos orgânicos durante a fermentação, esses autores assumiram que o produto fermentado obtido é um amido ácido e enzimaticamente modificado, e que ambas modificações são responsáveis pelas propriedades funcionais do amido fermentado.

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 84.29mg de ácido láctico, 16.70mg de ácido butírico, 3.94mg de ácido acético e 1.48mg de ácido propiônico. As amostras do Paraná

apresentaram a mesma ordem na distribuição dos ácidos orgânicos e com valores muito próximos aos de São Paulo. As amostras de Minas Gerais também se caracterizaram pela predominância, em 100g de amido, do ácido láctico (80.99mg), porém, o segundo ácido em maior concentração foi o acético (4.95mg), seguido do propiônico (4.31mg) e butírico (3.97mg). Segundo CEREDA (1987), a diferença de temperatura ambiente no período de fermentação do amido nos tanques pode explicar esta variação nas quantidades dos ácidos orgânicos formados, uma vez que, nas regiões frias localizadas em Minas Gerais, a fermentação é mais lenta (40-60 dias), com predomínio da flora láctica, enquanto que, nas regiões de temperatura amena, a fermentação é mais rápida (20-30 dias), havendo uma seleção da microflora butírica. Os resultados do trabalho de CEREDA (1985) concordaram com o estudo realizado por CÁRDENAS & BUCKLE (1980), que observaram a predominância do ácido láctico (74.82%), seguido do acético (20.0%) e butírico (4.36) em amostras provenientes de diferentes fábricas localizadas em regiões onde a temperatura ambiental variou de 15 a 25°C.

2.4.1.5 - SECAGEM

Após o término da fermentação, o amido é retirado dos tanques, quebrado em pedaços pequenos e colocado sobre esteiras de bambu para a secagem sob ação do sol e do vento (CEREDA, 1973; NAKAMURA, 1975). Segundo produtores do polvilho azedo, a secagem solar depende das condições climáticas e da intensidade de luz solar, variando de 8 a 14 horas, sendo o ponto final obtido quando o amido se esfarela facilmente na mão.

A secagem do amido fermentado no Brasil e na Colômbia é feita

ao sol e vento. Essa forma de secagem provavelmente teve início em decorrência da produção artesanal do amido fermentado, já que não requer investimentos para a aquisição de equipamentos. Porém, a secagem solar é usada até o momento, constituindo um fator limitante da produção, pois exige muito espaço físico, mão de obra e está sujeito às condições climáticas.

2.4.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO FERMENTADO

O amido de mandioca fermentado, em relação ao amido não fermentado, apresenta grande diferença no pH, acidez titulável, número alcalino, peso molecular médio e na viscosidade intrínseca. CAMARGO et alii (1988) reportaram, para o amido fermentado, valores de pH e acidez titulável na faixa de 3.4 a 3.9 e de 53 a 130meq/kg, respectivamente, enquanto que o amido não fermentado apresentou pH no intervalo de 4.2-4.4 e acidez titulável de 19-26 meq/kg. CÁRDENAS & BUCKLE (1980) determinaram aumento no número alcalino de 1.2 a 8.2 e queda no peso molecular médio de 215,000 a 30,000 g/mol, sugerindo hidrólise do amido durante a fermentação. RAMIREZ-ASQUIERI (1990) observou que a fermentação provocou queda na viscosidade intrínseca do amido.

O amido nativo de mandioca apresenta diferentes teores de amilose, em função da variedade. ROSENTHAL et alii (1973), em estudo sobre amidos de 11 variedades de mandioca do Estado de Minas Gerais determinaram teores de amilose na faixa de 15.35 a 17.50%. Segundo CAMARGO et alii (1988) os teores de amilose do amido de mandioca não sofreram mudanças drásticas pelo processo de fermentação. As análises de amidos não fermentados e fermentados procedentes de 4 indústrias de portes diferentes mostraram,

respectivamente, teores de amilose de 17.2 e 17.6%, 19.0 e 18.0%, 19.4 e 19.1% e de 17.4 e 17.6% .

Segundo ROSENTHAL et alii (1974) e FRANCO (1986) o amido nativo de mandioca apresentou difractograma de raio-x tipo A. Por outro lado, CAMARGO et alii (1988) determinaram no amido não fermentado difractograma típico da mistura dos tipos A e B. Esses mesmos autores informaram que ambos amidos, fermentado e não fermentado, apresentaram difractogramas de raio-x similares, o que demonstrou que a cristalinidade do amido praticamente não foi modificada pela fermentação. Também, esses amidos apresentaram similar susceptibilidade à ação da α -amilase bacteriana, e quando submetidos a hidrólise (5 dias a 35°C) com HCL a diferentes concentrações (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 2.5M) foram solubilizados na mesma extensão, indicando que ambos amidos apresentaram o mesmo nível de cristalinidade e similar acessibilidade.

Os amidos nativos de mandioca apresentaram pequenas variações na temperatura de gelatinização Kofler, de acordo com a variedade da mandioca (RAMIREZ-ASQUIERI, 1990). O amido não fermentado da variedade Iracema apresentou temperatura inicial, média e final de gelatinização de 60, 68 e 73°C, respectivamente e quando fermentado (em laboratório) 58, 66 e 72°C, respectivamente. A diminuição das temperaturas inicial e média de gelatinização causado pela fermentação também foi observado no amido variedade Engana-Ladrão, não observando-se mudança na temperatura final. No entanto, comportamento contrário foi apresentado pelo amido variedade Guaxupé, no qual a fermentação provocou aumento na temperatura inicial, média e final de gelatinização. Em relação aos amidos fermentados em laboratório, o polvilho azedo industrial apresentou as menores temperaturas média (64°C) e final (68°C) de

gelatinização.

CÁRDENAS & BUCKLE (1980) determinaram a temperatura de gelatinização Kofler de 61.0°C, para o amido não fermentado e 60.5°C, para o fermentado. CAMARGO et alii (1988) através da técnica de calorimetria diferencial de varredura observaram, em amidos procedentes de Minas Gerais, que a fermentação aumentou as temperaturas, inicial e final de gelatinização, e diminuiu o intervalo de temperatura de gelatinização (Δt). O amido não fermentado apresentou temperaturas inicial, média e final de 53.7, 62.6 e 74.2°C, respectivamente, e Δt de 20.5°C; o amido fermentado apresentou temperaturas inicial, média e final de 55.5, 63.7 e 74.8°C, respectivamente, e Δt de 19.3. O amido nativo industrial apresentou os maiores valores de temperatura inicial, média e final de gelatinização (58.7, 68.6 e 84.1°C).

Com relação ao poder de inchamento e à solubilidade em água quente, os amidos fermentados apresentaram valores maiores que os amidos não fermentados (NAKAMURA, 1975; NAKAMURA & PARK, 1975; CAMARGO et alii, 1988; RAMIREZ-ASQUIERI, 1990). Em ensaios de fermentação no laboratório, RAMIREZ-ASQUIERI (1990) observou que, nas mesmas condições de fermentação, o amido de mandioca fermentado, tratado com bissulfito de sódio durante o processo de extração, apresentou valores menores de poder de inchamento e de solubilidade que o amido fermentado sem o referido tratamento, porém, superiores aos valores do amido não fermentado. O polvilho azedo produzido na indústria apresentou os maiores valores do poder de inchamento e de solubilidade.

O estudo do comportamento de pasta dos amidos de mandioca fermentados e não fermentados, usando-se o viscoamilógrafo Brabender, mostrou que o amido fermentado apresentou valores de

temperatura inicial de pasta, viscosidade máxima, estabilidade a agitação mecânica e poder de retrogradação menores que os do amido não fermentado (NAKAMURA, 1975; NAKAMURA & PARK, 1975; CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CARMARGO et alii, 1988; RAMIREZ-ASQUIERI, 1990). CAMARGO et alii (1988) ressaltaram que o amido fermentado apresentou menores relações das viscosidades de pasta frio e a quente, que as dos amidos não fermentados.

2.4.3 - ESTUDOS SOBRE A SUBSTITUIÇÃO DA FERMENTAÇÃO DO AMIDO POR UMA MODIFICAÇÃO ÁCIDA OU ENZIMÁTICA

Através de hidrólises brandas do amido de mandioca, enzimáticas ou com ácido clorídrico ou acético, seguido de secagem em estufa foi tentado simular o efeito no amido produzido pela fermentação no processo de produção do polvilho azedo. Segundo CAMARGO et alii (1988), o amido não fermentado hidrolisado com HCL 2M, a temperatura de 35°C, em um período de 0 a 30 minutos, mostrou propriedade de expansão razoável no teste de panificação (elaboração de biscoito), a qual foi diminuída com tempos de hidrólise superiores a 30 minutos. Quando a hidrólise foi mantida por 4 horas, o produto obtido tornou-se plano e não apresentou expansão. Desta forma, os autores concluíram que a degradação do grânulo de amido deve ser pequena para não prejudicar sua propriedade de expansão. Os mesmos autores nesse estudo determinaram as melhores condições de hidrólises ácida e enzimática do amido de mandioca, sendo 30 minutos para o HCL 2M e ácido acético 2M e 80min para α -amilase a 2%. Porém, nesses casos as características de volume, textura e estrutura dos biscoitos obtidas a partir desses amidos modificados foram bem inferiores às

apresentadas pelo biscoito de polvilho azedo industrial.

CAMARGO et alii (1988) também estudaram o efeito da combinação de hidrólise branda do amido (com HCL, ácido acético, α -amilase) seguida da adição de CO_2 ou de ácidos lático ou propiônico. Quando foram feitos o testes de panificação, o amido tratado com CO_2 produziu biscoito oco, de crosta fina e frágil. Os amidos tratados com os ácidos lático ou propiônico geraram biscoitos com miolo contendo várias bolhas (2-8mm de diâmetro). O biscoito obtido do amido tratado com ácido propiônico apresentou textura macia e o tratado com ácido lático produziu biscoito de crosta grossa e dura, porém muito frágil. O amido não fermentado tratado diretamente com CO_2 gasoso ou com ácidos orgânicos, sem a prévia hidrólise com HCL, ácido acético ou α -amilase, apresentou propriedade de expansão. Os autores informaram que os amidos previamente hidrolisados, seguidos da adição de CO_2 gasoso ou de ácidos orgânicos, e os amidos tratados diretamente com CO_2 ou ácidos orgânicos foram incapazes de produzir biscoito de qualidade semelhante àquela obtida pelo amido fermentado.

CÁRDENAS & BUCKLE (1980) trataram o amido nativo de mandioca com soluções 0.5-1% (v/v) de 1) ácidos acético, lático e butírico, 2) mistura (1:1) de ácido lático-acético e lático-butírico e 3) mistura (2:1:1) de ácidos lático-butírico-acético e acético-lático-butírico. As hidrólises foram realizadas a 37°C e interrompidas quando o amido modificado apresentou características viscoamilográficas Brabender similares ao do amido fermentado. Os tempos de hidrólise para o amido tratado com ácido acético foi de 10 dias e para o tratado com a mistura de ácidos acético-lático-butírico (2:1:1) foi de 20 dias. Apesar de esses amidos apresentarem curvas viscoamilográficas similares ao do

amido fermentado, o produto obtido pelo teste de panificação (elaboração do "pan de yuca"), apresentou pouca expansão, miolo denso e crosta grossa.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - MATÉRIA PRIMA

Para a realização deste trabalho foram utilizados amido de mandioca comercial, fornecido pela Lorenz e polvilho azedo das marcas comerciais, Caribé e Cruzeiro do Sul, obtidas no mercado de Campinas.

3.1.2 - REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica.

3.1.3 - APARELHOS E EQUIPAMENTOS

Além dos materiais comumente utilizados no laboratório, também foram usados os seguintes:

- Extrator de gordura "Soxhlet"
- Conjunto para determinação de proteína tipo Kjeldahl
marca TECNAL, modelo TEO36E-VALVULADO
- Mufla com controle de temperatura, marca FARLABO Ltda.
- Estufas com circulação forçada de ar, marca FANEN, modelos 320/2 e 330.
- Centrífuga marca FANEN, modelo FR22
- Potenciômetro marca METROHN HERISAU, modelo E512.
- Viscoamilógrafo BRABENDER modelo 801300.

- Espectrofotômetro marca MICRONAL, modelo B342II.
- Batedeira planetária marca ARNO.
- Microscópio eletrônico de varredura, marca JOEL, modelo JSM-T300.
- Microscópio ótico, marca CARL ZEISS, modelo JEMAMED
- Microscópio ótico tipo KOFLER
- Difractômetro de raio-x com unidade SHIMADZU, modelo XD-3A
- Viscosímetro CANNON-FENSKE nº 50
- Banho maria
- Agitadores

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

3.2.1.1- UMIDADE

O teor de umidade foi determinado segundo o método nº 44-15A dos "Approved Methods of the AACC", (1976).

3.2.1.2 - PROTEÍNA

O teor de proteína bruta foi determinado pelo método de Kjeldahl nº 46-20 dos "Approved Methods of the AACC" (1976), usando-se o fator 5.75 para a conversão do nitrogênio em proteína bruta.

3.2.1.3 - AMIDO

O teor de amido foi determinado segundo o método nº 76-20 dos "Approved Methods of the AACC", (1976).

3.2.1.4 - CINZA

O teor de cinza foi determinado segundo o método nº 08-17 dos "Approved Methods of the AACC", (1976).

3.2.1.5 - pH

O pH foi determinado segundo o método nº 02-52 dos "Approved Methods of the AACC", (1976).

3.2.1.6 - ACIDEZ TITULÁVEL

A acidez titulável foi determinada após gelatinização de uma dispersão de amido de acordo com o método de LYNE (1976).

3.2.1.7. - FIBRA

O teor de fibra foi determinado segundo o método de KAMER & VAN GINKEL (1952).

3.2.1.8 - AMILOSE

O teor de amilose foi determinado segundo o método de McCREADY & HASSID (1943) usando como padrão amilose comercial de batata.

3.2.2 - DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

3.2.2.1 - PROPRIEDADE DE PASTA

As propriedades de pasta foram determinadas através do viscoamológrafo Brabender munido de cabecote regulado para sensibilidade de 700 cm.gf. Prepararam-se suspensões de amido de mandioca a 8.2% (p/v) em 450 ml de água destilada da seguinte forma: 27.9g (b.s) de amido foram dispersados em 350ml de água e depositados no recipiente (copo inoxidável) do viscoamilógrafo. Os resíduos das dispersões foram transferidos ao recipiente após lavagem com 100ml de água. O aparelho foi então ligado fazendo o recipiente girar a 75 rpm e promovendo o aumento da temperatura inicial de 30 a 95°C. A temperatura foi mantida a 95°C por 15 minutos, sendo a seguir diminuída até 30°C. As taxas de aquecimento e resfriamento foram constantes e equivalentes a 1.5°C/min. A partir dos viscoamilogramas obtidos foram avaliados os seguintes parâmetros:

- TEMPERATURA DE PASTA: temperatura °C na qual a viscosidade da pasta aumenta de 0 a 10 Unidades Amilográficas (U.A).
- VISCOSIDADE MÁXIMA: valor máximo de viscosidade da pasta, em U.A., na etapa de aquecimento.

- VISCOSIDADE INICIAL A 95°C: valor da viscosidade da pasta, em U.A., ao se atingir a temperatura de 95°C.
 - VISCOSIDADE FINAL A 95°C: valor da viscosidade da pasta, em U.A., após 15 minutos a temperatura de 95°C.
- VISCOSIDADE A FRIO: valor de viscosidade da pasta, em U.A., no final do ciclo de resfriamento a 30°C.

3.2.2.2 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

O poder de inchamento e solubilidade foram determinados segundo o método de LEACH et alii (1965), na faixa de temperatura de 50 a 90°C, em intervalos de 10°C. Para cada temperatura, o teste foi realizado em triplicata e a separação do resíduo insolúvel foi feita por centrifugação a 3550g por 15 minutos.

3.2.2.3 - FAIXA DE TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO

A faixa de temperatura de gelatinização Kofler foi determinada segundo o método de WATSON (1964).

3.2.2.4 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A determinação da viscosidade intrínseca foi feita pelo método de LEACH (1963) usando um viscosímetro CANNON FENSKE nº 50, mantido em um banho de água a 35°C. Foram feitas as medidas dos fluxos (em segundos) do solvente (KOH 1.0N) e das amostras, sendo a viscosidade obtida por extrapolação da viscosidade reduzida e inerente à concentração igual zero.

3.2.2.5 - DIFRACTOGRAMA DE RAIÓ-X

Para a determinação da cristalinidade, as amostras de amido nativo, fermentado e modificado por ácidos foram primeiramente passadas através de uma peneira de 200 mesh (0.074mm). A umidade dos amidos foi de $13\% \pm 0.2$. Os difractogramas de raio-x foram feitos usando radiação de Cu linha $K\alpha$, $\lambda = 1.542^\circ \text{A}$ (monocromador de LiF), sendo a velocidade de varredura de 1° por minuto em condições de trabalho de 30Kv e 20mA.

3.2.3 - MICROSCOPIA ÓTICA SIMPLES

O preparo das amostras de amido nativo, fermentados e modificados por ácidos, foi feito de acordo com o método de MACMASTER (1964). Foram preparadas suspensões de amido 0.3% (p/v) em uma mistura água-glicerol (1:1). Foi colocada uma pequena gota da dispersão sobre uma lâmina, a qual foi coberta com uma lâminula e a seguir observada em microscópio ótico, sob luz normal e polarizada. Os grânulos de amido foram fotografados usando-se filme branco e preto marca Kodak (TMX 135-100 ASA).

3.2.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras dos amidos nativo, fermentados e modificados por ácidos foram liofilizadas e guardados em dessecador contendo sílica gel. O amido foi aspergido sobre suportes metálicos contendo fita adesiva de dupla face na superfície, sendo colocado prata coloidal nas bordas, visando melhorar a condutividade. A seguir, com ajuda de um "spoter" a vácuo, as amostras receberam

sequencialmente uma fina camada de carbono e ouro. As amostras foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura com aceleração de 5 Kw. Foram tiradas fotografias nos melhores campos, usando-se filme branco e preto marca Fuji (NEOPAN-SS 120).

3.2.5 - ENSAIO DE ELABORAÇÃO DE BISCOITOS

As amostras dos amidos (modificados por ácidos, nativo) foram submetidos ao ensaio de elaboração de biscoito, de acordo com a metodologia descrita por CEREDA (1983), usando-se como padrão de comparação o biscoito feito com polvilho azedo comercial (Caribé). Os biscoitos foram preparados de acordo com a seguinte formulação básica:

- amido	100%
- gordura vegetal hidrogenada	25%
- sal	3%
- água	≈80% (variável)

As principais características avaliadas nos biscoitos foram:

- volume específico
- aparência e textura da crosta
- estrutura interna do biscoito

Os ingredientes foram misturados em uma batedeira planetária na seguinte ordem: o amido e água (25% do volume total) durante 3 minutos. A seguir foi adicionado água em ebulição (25% do volume total) contendo o sal e a gordura. Após 5 minutos de descanso, seguiu-se o amassamento com a adição de água, de modo a obter a consistência final da massa adequada, a qual foi determinada

subjetivamente. O tempo total de mistura foi de 5 minutos.

Com auxílio de uma seringa descartável de 20ml foram colocadas sobre uma forma de alumínio porções de massas de $4.0 \pm 0.1g.$, as quais foram assadas em forno elétrico a temperatura de $200-210^{\circ}C$ por 20 minutos.

Após o cozimento e resfriamento por 30 minutos, os biscoitos foram pesados em balança elétrica, com precisão de 0.01g. A seguir, foi determinado o volume dos biscoitos pelo método de deslocamento de sementes.

O volume específico de cada biscoito foi determinado pela seguinte relação:

$$\text{Volume específico} = \frac{\text{volume do biscoito (cm}^3\text{)}}{\text{peso do biscoito (g)}}$$

3.2.6 - TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

Foram preparadas dispersões de amido nativo a 40% (p/v). Em bequers de 1000ml foram adicionados 240g de amido (b.s) e 600ml de ácido clorídrico, sendo a hidrólise realizada em banho maria a temperatura de $40^{\circ}C$, sob agitação manual intermitente para não permitir a sedimentação do amido, conforme apresentado a seguir:

HCL 0.1N por períodos de 0.5, 1, 2 e 4 horas

HCL 0.3N por períodos de 0.5, 1, 2 e 4 horas

HCL 0.5N por períodos de 0.5, 1, 2 e 4 horas

HCL 1.0N por períodos de 0.5, 1, 2 e 4 horas

Após as hidrólises, as dispersões foram neutralizadas potenciométricamente até pH 7.0, sob forte agitação magnética, adicionando-se NaOH 2.5N. O amido foi, a seguir, recuperado por

centrifugação (974g por 3min), sendo feitas duas lavagens com aproximadamente 500ml de água destilada cada, seguidas de centrifugação para recuperar o amido, nas mesmas condições anteriormente citadas. Após eliminação da camada cinzenta depositada sobre o amido, com auxílio de uma espátula, foi realizada a sua secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40-45°C, durante 18 horas. A seguir, com auxílio de um rolo de madeira, foi feita a pulverização do amido.

Para estudar o efeito do tipo de secagem nas características do biscoito, repetiu-se o tratamento do amido com HCL 0.3N por 2 horas de hidrólise. Parte do amido modificado foi espalhado em formas de alumínio para secagem ao sol por tempo total de 11 horas e outra porção da amostra foi seca em estufa, conforme descrito anteriormente. A seguir ambos os amidos foram submetidos ao ensaio de elaboração de biscoito.

3.2.7 - TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Para estudar o efeito do tratamento com ácidos orgânicos nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca, 240g (b.s.) de amido foram hidrolisadas em banho maria a temperatura de 30°C sob agitação manual intermitente com 600ml de diferentes soluções aquosas de ácidos orgânicos, com pH ajustado a 3.6 com NaOH 1N, por tempos de 10 e 60 minutos:

a) 0.3 e 2.0% (v/p) de ácidos acético, láctico e propiônico, em relação aos 240g (b.s.) de amido.

b) 0.3 e 2.0% (v/p) de misturas (1:1, v/v) dos ácidos acético-láctico, láctico-propiônico e acético-propiônico, em relação

aos 240g (b.s.) de amido.

c) 0.3 e 2.0% (v/p) da mistura (1:1:1, v/v) dos ácidos acético-lático-propiónico, em relação aos 240g (b.s.) de amido.

Após a hidrólise, o amido foi recuperado por centrifugação (974g por 3 minutos), espalhado em formas de alumínio e deixado secar em estufa, conforme descrito no item 3.2.6 ou ao sol por tempo total de 11 horas.

3.2.8 - EFEITO DO TIPO DE SECAGEM NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS: ENSAIO DE SECAGEM-REUMIDIFICAÇÃO-SECAGEM

Foram realizados ensaios de reumidificação do amido de mandioca modificado com ácido lático 0.3% por período de 10 minutos, seco ao sol (L 0.3%-10min-sol) ou em estufa (L 0.3%-10min-estufa). O mesmo foi feito usando-se o polvilho azedo Caribé, conforme descrito a seguir:

a) Duzentas gramas (b.s.) do amido L 0.3%-10min-estufa foram reumificados a 45% de umidade, espalhadas em formas de alumínio e secos ao sol por tempo total de 11 horas. A seguir, cem gramas desse amido foram reumificados a 45% de umidade, colocadas em formas de alumínio e secos em estufa (item 3.2.6).

b) Cento e dez gramas (b.s.) do amido L 0.3%-10min-sol e do polvilho azedo Caribé foram reumificadas a 45% de umidade, colocadas em formas de alumínio e secos em estufa (item 3.2.6).

3.2.9 - TRATAMENTO DOS AMIDOS DE ARARUTA, BATATA E MILHO COM ÁCIDO LÁTICO: COMPARAÇÃO COM O AMIDO DE MANDIOCA

Os amidos araruta, batata e milho foram tratados com soluções de ácido láctico 2.0% (com pH ajustado a 3.6), com relação ao amido na base seca, por período de 1 hora e recuperado por centrifugação, conforme metodologia descrita no item 3.2.7. Parte de cada amido modificado foi seco em estufa (item 3.2.6) e parte ao sol por tempo total de 11 horas.

3.2.10 - ANÁLISE ESTATÍSTICA

a) Amido modificado com ácido clorídrico

O efeito da concentração do ácido clorídrico e do tempo de hidrólise na propriedade de expansão do amido modificado seco em estufa foi estudado através de um experimento fatorial 4^2 em um plano completamente aleatorizado.

b) Amido modificado com ácidos orgânicos

O efeito da concentração, tipo ou mistura de ácidos orgânicos e do tempo de hidrólise na propriedade de expansão do amido modificado foi estudado através de um experimento fatorial assimétrico $7 \times 2 \times 2$ em um plano completamente aleatorizado.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS

Neste item são apresentados e discutidos os resultados das análises da composição química, das propriedades físico-químicas e funcionais e das estruturas cristalinas dos amidos de mandioca nativo e fermentados, bem como a suas micrografias óticas e eletrônicas.

4.1.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEOR DE AMILOSE

Na tabela 2 é apresentada a composição química do amido nativo de mandioca industrial e de duas marcas comerciais de polvilho azedo. O amido nativo apresentou elevado grau de pureza, contendo 99.6% de amido, 0.15% de cinza, 0.10% de fibra e traços de proteína. Os amidos fermentados, polvilho azedo Cruzeiro do Sul e Caribé, comparativamente ao amido nativo, apresentaram menores teores de amido e teores mais elevados de cinza e fibra, os quais, provavelmente foram devido a etapa de purificação no processo de extração do amido e também, possivelmente a contaminações durante a secagem ao sol.

Foi observado (tabela 2) que a fermentação causou aumento considerável na acidez titulável e no teor de proteína dos polvilhos azedos. O amido nativo apresentou acidez titulável de 0.39 meq/100g de amido, enquanto que os polvilhos azedos Cruzeiro do Sul e Caribé tiveram valores de 5.79 e 5.31, o que refletiu nos baixos valores de pH, 3.55 e 3.65, respectivamente. O aumento da

TABELA 2. ANÁLISES QUÍMICAS* DO AMIDO NATIVO INDUSTRIAL DE MANDIOCA E DE DUAS AMOSTRAS DE POLVILHO AZEDO COMERCIAL

	AMIDO NATIVO INDUSTRIAL	POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL	POLVILHO AZEDO CARIBE
% PROTEÍNA** (b.s.)	0.03	0.45	0.42
% CINZAS (b.s.)	0.15	0.25	0.21
% FIBRA (b.s.)	0.10	0.31	0.38
% AMIDO (b.s.)	99.6	98.70	98.90
% AMILOSE (b.s.)	26.90	25.40	25.60
pH	4.96	3.55	3.65
ACIDEZ TITULÁVEL***	0.39	5.79	5.31

* Valor médio de três determinações

** % Nitrogênio x 5.75

*** meq/100g DE AMIDO (b.s.)

b.s. = base seca

acidez titulável está relacionado com a formação de ácidos orgânicos durante a fermentação do amido (CEREDA, 1973; CÁRDENAS & BUCKLE, 1980). Acredita-se que o aumento do teor de proteína determinado nos amidos fermentados seja devido à proliferação de microorganismos na etapa da fermentação.

Os teores de amilose do amido nativo industrial e dos amidos fermentados foram similares e próximos ao valor de 27%, determinado por SONI et alii (1985), porém notadamente maiores àqueles citados por ROSENTHAL (1973) e ROSENTHAL & NAKAMURA (1973). Esses autores estudando amidos provenientes dos Estados de Minas Gerais e Pará, determinaram teores de amilose na faixa de 15.4 a 17.5% e 18.0 a 21.0%, respectivamente. Recentemente, CAMARGO et alii (1988) determinaram, em amidos fermentados e não fermentados, valores de amilose na faixa de 17.3 a 19.4%. Os altos teores encontrados no presente trabalho foram possivelmente decorrentes da não existência de filtros adequados ao comprimento de onda de 680nm, necessários à determinação de amilose pelo método espectrofotométrico de MCCREADY & HASSID (1943).

4.1.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E FUNCIONAIS

As propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos nativo e fermentados foram determinadas e comparadas entre si. Foram estudadas a viscosidade intrínseca, a temperatura de gelatinização, o poder de inchamento, a solubilidade, as características de pasta e o poder de expansão, mostrando-se principalmente o efeito do processo de fermentação do amido nessas propriedades.

4.1.2.1 - VISCOSIDADE INTRÍNSECA

O amido nativo industrial de mandioca apresentou viscosidade intrínseca de 2.57, valor esse que foi pouco maior aos valores de 2.30 (FRANCO, 1986), 2.45 (CIACCO & D'APOLLONIA, 1976) e 2.15, 2.22, 2.34 citados por RAMIRES-ASQUIERI (1990) para as variedades Iracema, Guaxupé e Engana-Ladrão, respectivamente. Os polvilhos azedos Cruzeiro do Sul e Caribé apresentaram valores de 0.74 e 1.23, respectivamente (tabela 3). A grande queda nos valores da viscosidade intrínseca dos polvilhos azedos é indicativa da degradação do grânulo de amido durante a fermentação, a qual foi certamente maior para o polvilho azedo Cruzeiro do Sul, em comparação com o Caribé. Estes resultados concordaram com as observações de RAMIREZ-ASQUIERI (1990), que determinou menores valores de viscosidade intrínseca para os amidos fermentados em laboratório das variedades Iracema (1.88), Guaxupé (1.76) e Engana-Ladrão (1.88), em relação aos amidos não fermentados.

4.1.2.2 - TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO

O amido nativo industrial apresentou valores de temperatura inicial, média e final de gelatinização (tabela 3) ligeiramente inferiores aos encontrados por FRANCO (1986), que determinou valores na faixa de 58.5 a 68.5°C. Normalmente, os amidos de mandioca provenientes de diferentes variedades apresentam diferentes valores de temperatura de gelatinização. Segundo ROSENTHAL (1973), amidos obtidos de 11 variedades de mandioca provenientes do Estado de Minas Gerais apresentaram temperaturas de gelatinização, iniciais, no intervalo de 53 a 56°C, médias, no

TABELA 3. VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO KOFER DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DE DUAS AMOSTRAS DE POLVILHO AZEDO COMERCIAL

	VISCOSIDADE INTRÍNSECA*	TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO* °C		
AMIDO NATIVO INDUSTRIAL	2.57	56.5	62.0	67.0
POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL	0.74	56.0	61.5	66.0
POLVILHO AZEDO CARIBÉ	1.23	56.5	61.5	67.0

* Valor médio de três determinações

intervalo de 57 a 59°C e finais no intervalo de 65 a 68°C. Faixas de temperaturas mais elevadas foram citadas por ROSENTHAL & NAKAMURA (1973) em estudo sobre amidos de mandioca de 15 variedades provenientes do Estado do Pará, que apresentaram temperaturas iniciais de gelatinização no intervalo de 62 a 65°C, médias de 65 a 68°C e finais de 68 a 71°C. Com relação as duas amostras comerciais de amido de mandioca fermentado, o polvilho azedo Caribé apresentou praticamente os mesmos valores de temperatura de gelatinização do amido nativo, enquanto que o polvilho azedo Cruzeiro do Sul apresentou valores ligeiramente inferiores.

4.1.2.3 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

Os valores do poder de inchamento e da solubilidade nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C são apresentados na tabela 4. Foi observado que a partir da temperatura de 60°C, o amido nativo apresentou abrupto incremento nos valores de solubilidade e de poder de inchamento, o que ocorreu a partir de 50°C para os amidos fermentados (figuras 7 e 8). Observou-se também que, das duas marcas comerciais de polvilho azedo, o Caribé apresentou valores de solubilidade e de poder de inchamento inferiores aos do Cruzeiro do Sul, porém notadamente superiores aos do amido nativo. Esse comportamento dos polvilhos azedos, em relação ao amido não fermentado, concordou com as observações de NAKAMURA (1975), CAMARGO et alii (1988) e RAMIREZ-ASQUIERI (1990).

Entre as temperaturas de 50 e 70°C o amido nativo e os polvilhos azedos apresentaram taxas de inchamento similares, porém acima de 70°C, o amido nativo registrou diminuição, enquanto que

TABELA 4. SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DE DUAS MARCAS COMERCIAIS DE POLVILHO AZEDO

	SOLUBILIDADE* (%)				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
AMIDO NATIVO	0.61	2.72	15.02	19.86	30.08
POLVILHO AZEDO CARIBÉ	0.42	15.33	39.18	52.36	65.97
POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL	0.96	25.89	58.90	74.96	87.98

	PODER DE INCHAMENTO*				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
AMIDO NATIVO	2.32	7.20	27.80	37.10	40.20
POLVILHO AZEDO CARIBÉ	2.23	13.99	37.06	49.18	72.40
POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL	2.22	14.22	41.03	71.47	94.66

* Valor médio de três determinações

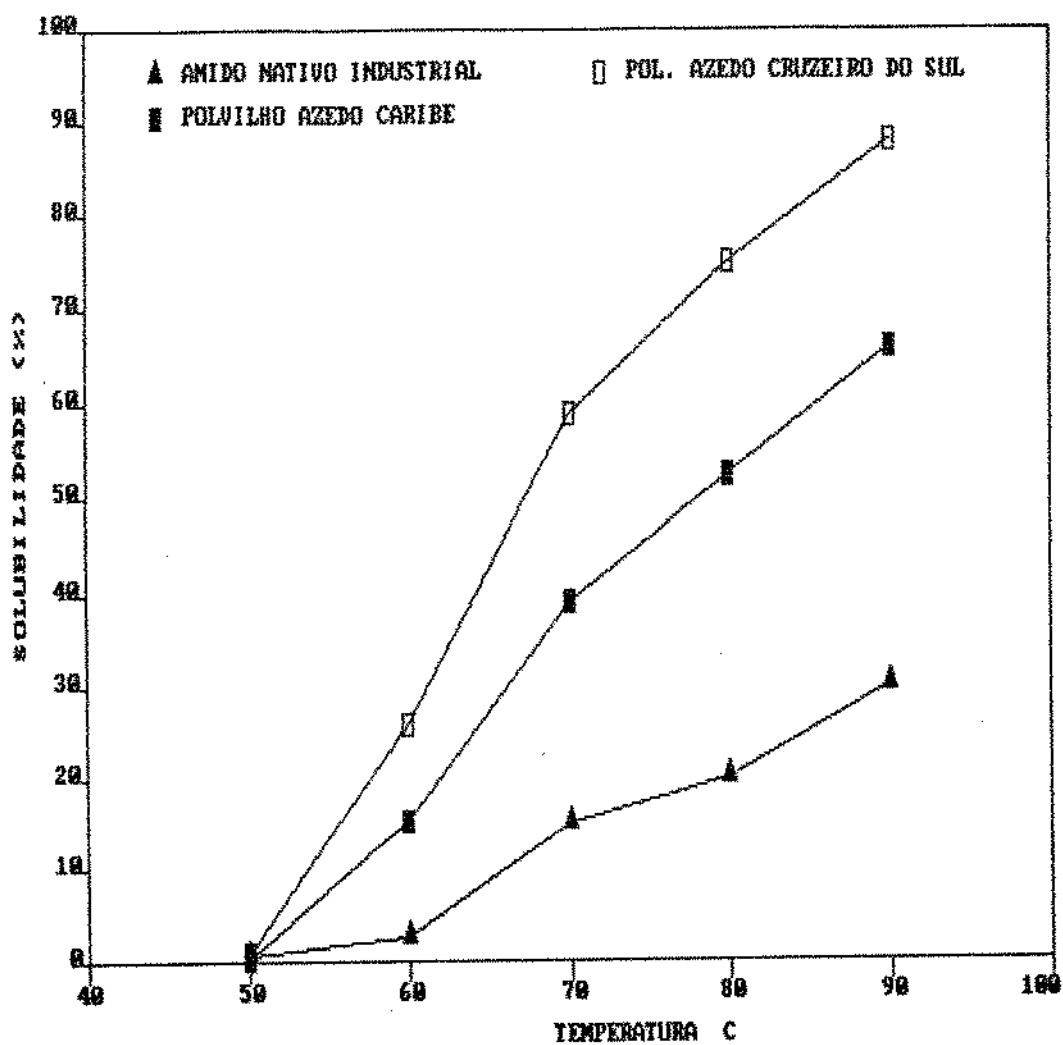


FIGURA 7. SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS

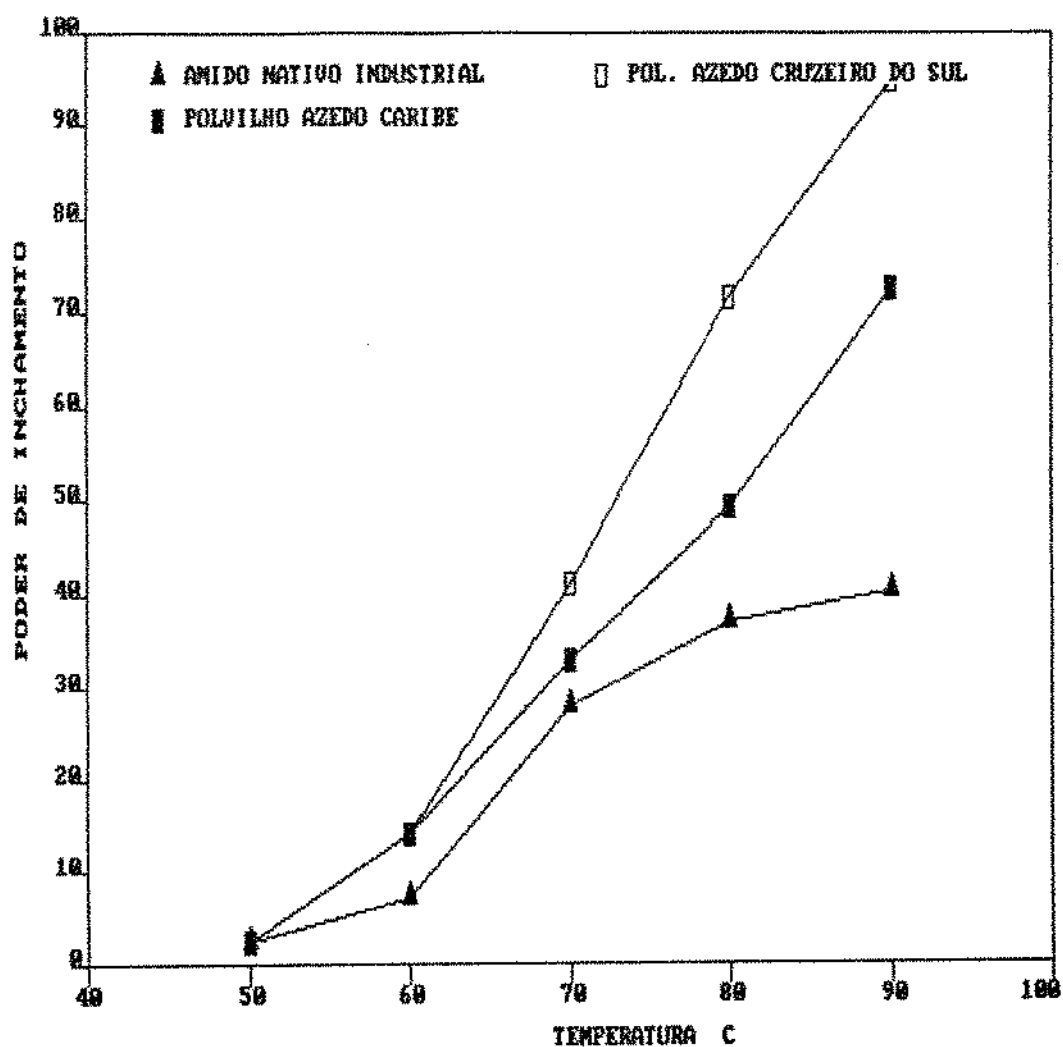


FIGURA 8. PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS

os polvilhos azedos mantiveram a taxa de inchamento praticamente linear. Esses resultados sugeriram que a fermentação do amido de mandioca causou o enfraquecimento das forças de associação do grânulo.

Os polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul apresentaram valores de solubilidade a temperatura de 80°C que representam, respectivamente aumentos de 2.64 e 3.80 vezes àqueles encontrados no amido nativo. Na mesma temperatura de 80°C, o poder de inchamento dos polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul, foram respectivamente 33 e 93% maiores, em relação ao amido nativo. A análise conjunta dos dois parâmetros mostrou que, apesar da fermentação ter aumentado a solubilidade dos polvilhos azedos, os resíduos insolúveis desses amidos apresentaram maiores valores do poder de inchamento que o do amido nativo. Comportamento semelhante foi observado com o amido de milho modificado com ácido, conforme citado por LEACH et alii (1959).

Os valores do poder de inchamento dos amidos nativo e fermentados foram relacionados com os da solubilidade, nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C, conforme mostrado na figura 9. Foi observado que, para um dado valor de poder de inchamento, os polvilhos azedos, Cruzeiro do Sul seguido do Caribé, foram mais solúveis que o amido nativo. Esse resultado pode ser interpretado pelo enfraquecimento das forças de associação do grânulo causada pela fermentação, permitindo maior facilidade na lixiviação dos segmentos lineares do grânulo de amido. Esta hipótese poderia certamente ser confirmada pela determinação, no amido nativo e nos polvilhos azedos, dos teores de amilose solúvel, em um mesmo nível de inchamento.

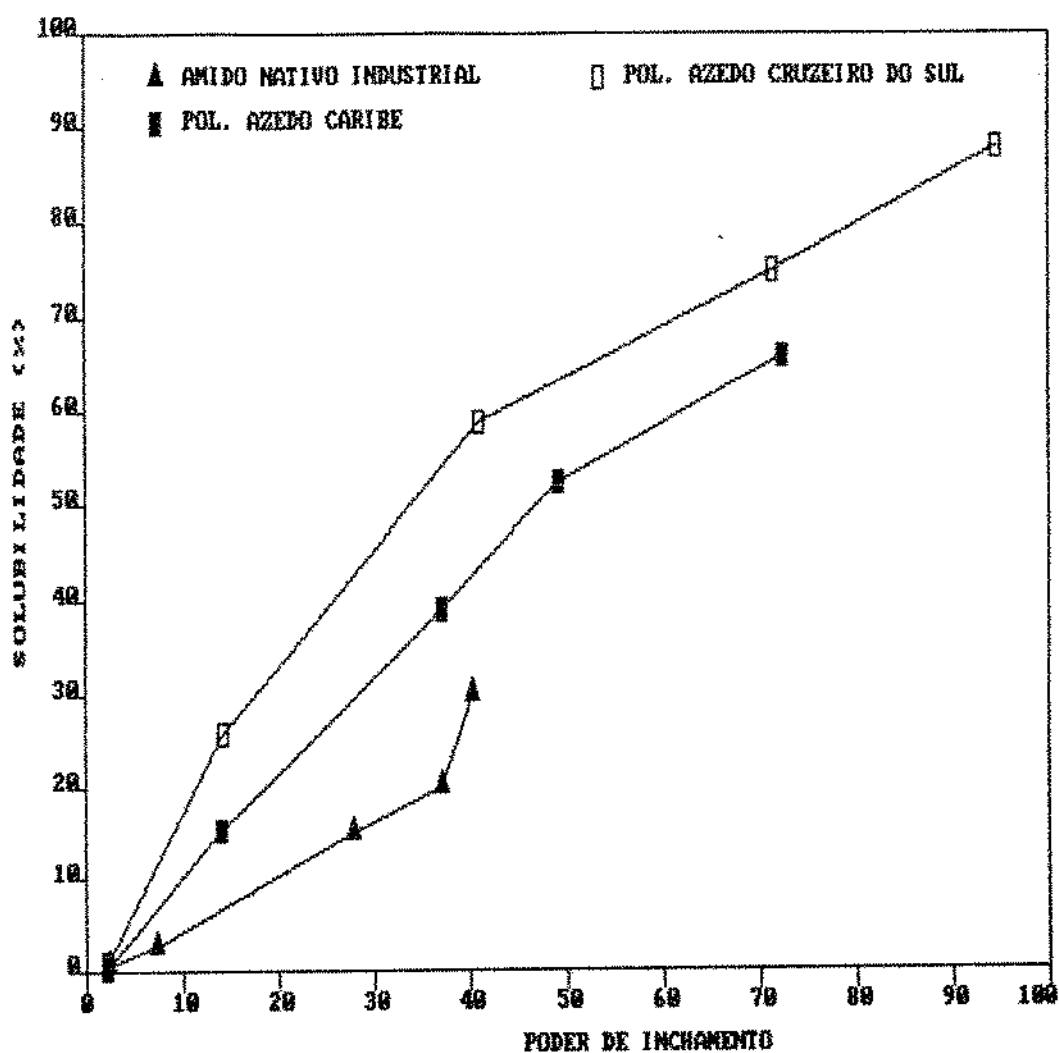


FIGURA 9. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS NAS TEMPERATURAS DE 50, 60, 70, 80 E 90°C

4.1.2.4 - PROPRIEDADE DE PASTA

A tabela 5 mostra os parâmetros usados para a interpretação das curvas viscoamilográficas (figura 10) do amido nativo industrial e dos polvilhos azedos. O viscoamilograma do amido nativo de mandioca foi típico, conforme citado por ROSENTHAL, (1973) e RAMIREZ-ASQUIERI (1990), apresentando abrupto incremento da consistência até atingir o pico de viscosidade máxima, seguido de acentuada queda da mesma sob agitação. Esse comportamento sugeriu a existência de forças de associação fracas na manutenção da estrutura do grânulo de amido. Finalmente, a viscosidade voltou a aumentar no ciclo de resfriamento até alcançar a temperatura de 30°C.

Os polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul caracterizaram-se por apresentar viscoamilogramas com valores de temperatura de pico, viscosidade máxima, viscosidade a temperatura de 95°C e poder de retrogradação (relação de viscosidade de pasta frio/quente) menores que os do amido de mandioca nativo. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (NAKAMURA, 1975; CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CEREDA, 1983, 1985; CAMARGO et alii, 1988).

Segundo KATZ, citado por SHILDNECK & SMITH (1967), a viscosidade de pasta está relacionada com a suspensão de grânulos inchados e fragmentados (fase gel descontínua) em uma solução de macromoléculas de amido (fase gel contínua). Sendo assim, a menor viscosidade dos polvilhos azedos durante o ciclo de aquecimento pode estar relacionada a suas maiores solubilidades em água quente, em relação ao amido nativo, causando diminuição no volume da fase gel descontínua da pasta. O amido nativo e os polvilhos

TABELA 5. PARÂMETROS VISCOAMILOGRÁFICOS* DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS.

	TEMP. INICIAL PASTA °C	TEMP. de PICO °C	VISC. MAX. U. A.	VISC. A 95°C INICIO--FINAL U. A.		VISC. a 30°C U. A.
AMIDO NATIVO	63.0	71.3	885	330	240	700
POLVILHO AZEDO						
CRUZEIRO DO SUL	62.8	67.5	195	25	15	20
POLVILHO AZEDO						
CARIBÉ	62.0	68.0	340	120	55	95

* Concentração da dispersão de amido, 6.2% p/v

U. A. = Unidades Amilográficas

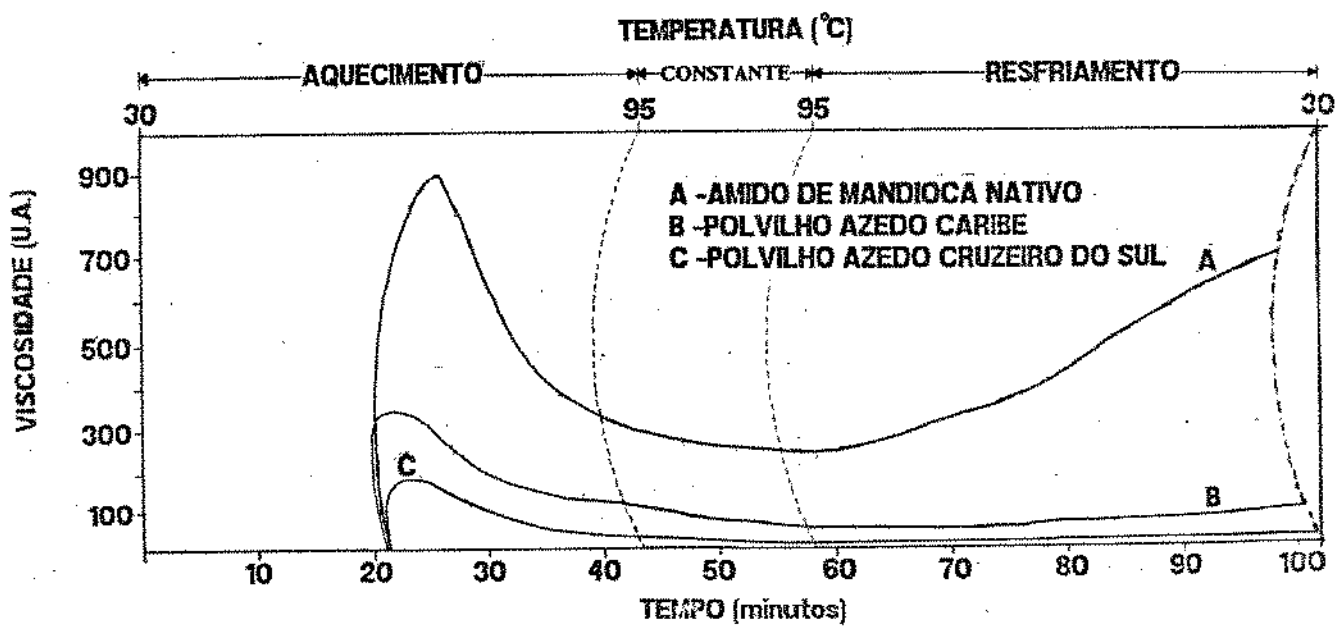


FIGURA 10. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS

azedos Caribé e Cruzeiro do Sul apresentaram valores de solubilidade à temperatura de 80°C de 19.86, 52.36 e 74.96 respectivamente, sendo observado, nessa mesma ordem, diminuição da viscosidade de pasta a quente (figura 10).

O amido de mandioca nativo apresentou a relação entre a viscosidade de pasta frio e a viscosidade ao se atingir 95°C (F/Q) igual a 2.12, enquanto os polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul tiveram valores de 0.79 e 0.80, respectivamente. A mesma tendência de queda foi observada anteriormente por CAMARGO et alii (1988). Os menores valores de F/Q observada nos polvilhos azedos revelam menor tendência a retrogradação desses amidos, com relação ao amido nativo de mandioca. Segundo SWINKELS (1985b), o amido de mandioca apresenta amilose de alto peso molecular, com grau de polimerização de 1000 a 6000 e baixos teores de lipídios. Ambos fatores contribuiriam à baixa tendência de retrogradação desse amido. Considerando-se que, no processo de fermentação do amido de mandioca ocorre a formação de segmentos lineares, provenientes da hidrólise do amido pelas enzimas amilolíticas e/ou ácidos orgânicos, e que esses segmentos formados estariam sujeitos a associação no resfriamento, seria esperado o aumento na tendência à retrogradação dos polvilhos azedos. Porém, foi observado o contrário, o que poderia ser justificado pela hipótese dos segmentos lineares formados serem muito pequenos e com dificuldade de associação devido ao movimento Browniano. Outra possibilidade seria a ligação, nas frações de amido hidrolisado, de radicais, provenientes de compostos da fermentação, que causariam repulsão das frações e prejuízo da associação e retrogradação das mesmas.

4.1.2.5 - PODER DE EXPANSÃO

A principal propriedade funcional do polvilho azedo é a expansão, a qual ocorre na massa durante o cozimento no forno, obtendo-se um produto expandido, leve, crocante e de estrutura interna alveolar.

O amido de mandioca nativo que não sofreu a fermentação não apresentou a propriedade de expansão quando submetido ao teste de biscoito.

Os biscoitos elaborados com o amido nativo eram achatados, com volume específico de $2.73\text{cm}^3/\text{g}$, duros e não apresentaram estrutura alveolar interna. Os polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul produziram biscoitos crocantes, com excelente estrutura alveolar e com volumes específicos altos, de 15 e $11\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente (figura 11).

O biscoito elaborado com o polvilho azedo Cruzeiro do Sul apresentou menor volume específico que o Caribé, o que pode estar relacionado com a maior degradação desse amido, a qual foi evidenciada pelas menores viscosidades, intrínseca e de pasta, e pelos maiores valores de solubilidade e de poder de inchamento, já discutidos anteriormente.

4.1.3 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIÓ-X

Como os difractogramas de raio-x de amidos nativos e hidrolizados por ácidos apresentaram aumento da cristalinidade aparente com o incremento do teor de umidade (BULÉON et alii, 1987), os difractogramas deste trabalho foram realizados com amostras a $13\% \pm 0.2$ de umidade. Amostras de amidos com teores de

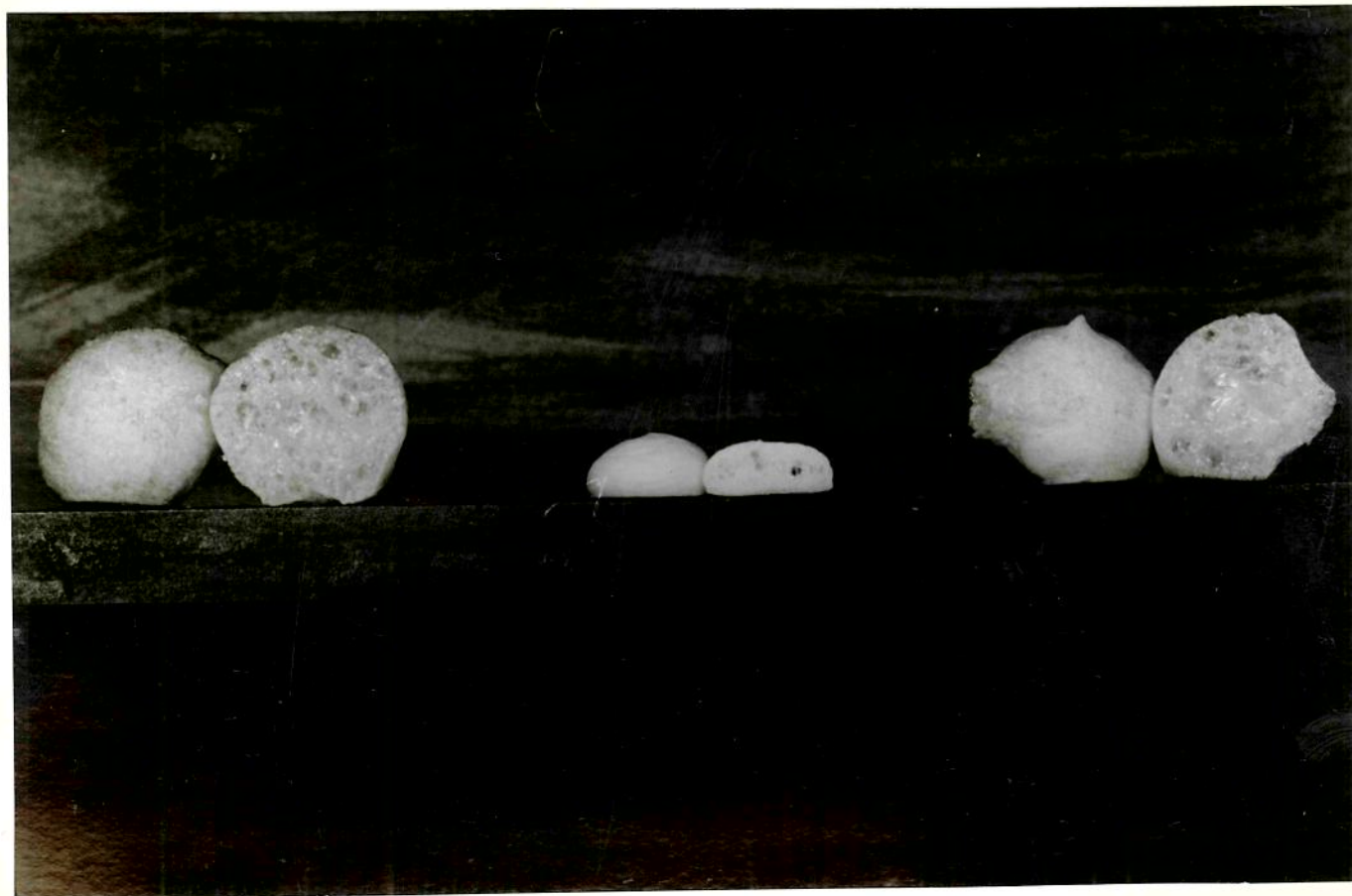


FIGURA 11. FOTOGRAFIA MOSTRANDO OS ASPECTOS EXTERNOS E INTERNOS DOS BISCOITOS FEITOS COM POLVILHO AZEDO CARIBÉ (ESQUERDA), AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (CENTRO) E POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL (DIREITA).

umidade abaixo de 10% mostraram difractogramas de baixa intensidade (ZOBEL, 1964).

A figura 12 mostra os difractogramas de raio-x do amido de milho, amido de mandioca nativo e dos polvilhos azedos Caribé e Cruzeiro do Sul. Os difractogramas do amido de milho (curva A) e de batata (curva E) foram usados para fins comparativos, respectivamente, como padrões do tipo A e B. O tipo A se caracteriza pela presença de dois picos bem definidos a $17^{\circ}(2\theta)$ e $18^{\circ}(2\theta)$, um pico a $23^{\circ}(2\theta)$ e um pico de intensidade relativamente forte a $15^{\circ}(2\theta)$. O difractograma tipo B difere do A pela presença de dois picos, um a $22^{\circ}(2\theta)$ e outro a $24^{\circ}(2\theta)$, em lugar do pico único a $23^{\circ}(2\theta)$, um pico de intensidade forte a $17^{\circ}(2\theta)$ e um pico a $5.6^{\circ}(2\theta)$. (GALLANT et alii, 1982; BULÉON et alii, 1987).

Os difractogramas do amido de mandioca nativo (curva B) e dos polvilhos azedos Caribé (curva C) e Cruzeiro do Sul (curva D) foram muito similares entre si e característicos do difractograma tipo C, que é uma mistura dos tipos A e B. A presença do pico a $15^{\circ}(2\theta)$, do pequeno ombro a $18^{\circ}(2\theta)$ e do pico a $23^{\circ}(2\theta)$ são indicativos do difractograma tipo A, porém o forte pico a $17^{\circ}(2\theta)$ sugere a presença do tipo B, com predominância do tipo A. Os difractogramas do amido de mandioca nativo e do polvilho azedo Caribé foram similares ao difractograma tipo C determinado por LORENZ & KULP (1982) para o amido de mandioca nativo.

A julgar pela intensidade dos picos dos difractogramas obtidos, a fermentação não causou mudanças na cristalinidade do polvilho azedo Caribé, concordando com os resultados de CAMARGO et alii (1988). Porém, no caso do polvilho azedo Cruzeiro do Sul, observou-se aumento na intensidade do pico a $17^{\circ}(2\theta)$ e o aparecimento de um pequeno pico a $5.6^{\circ}(2\theta)$ característico do

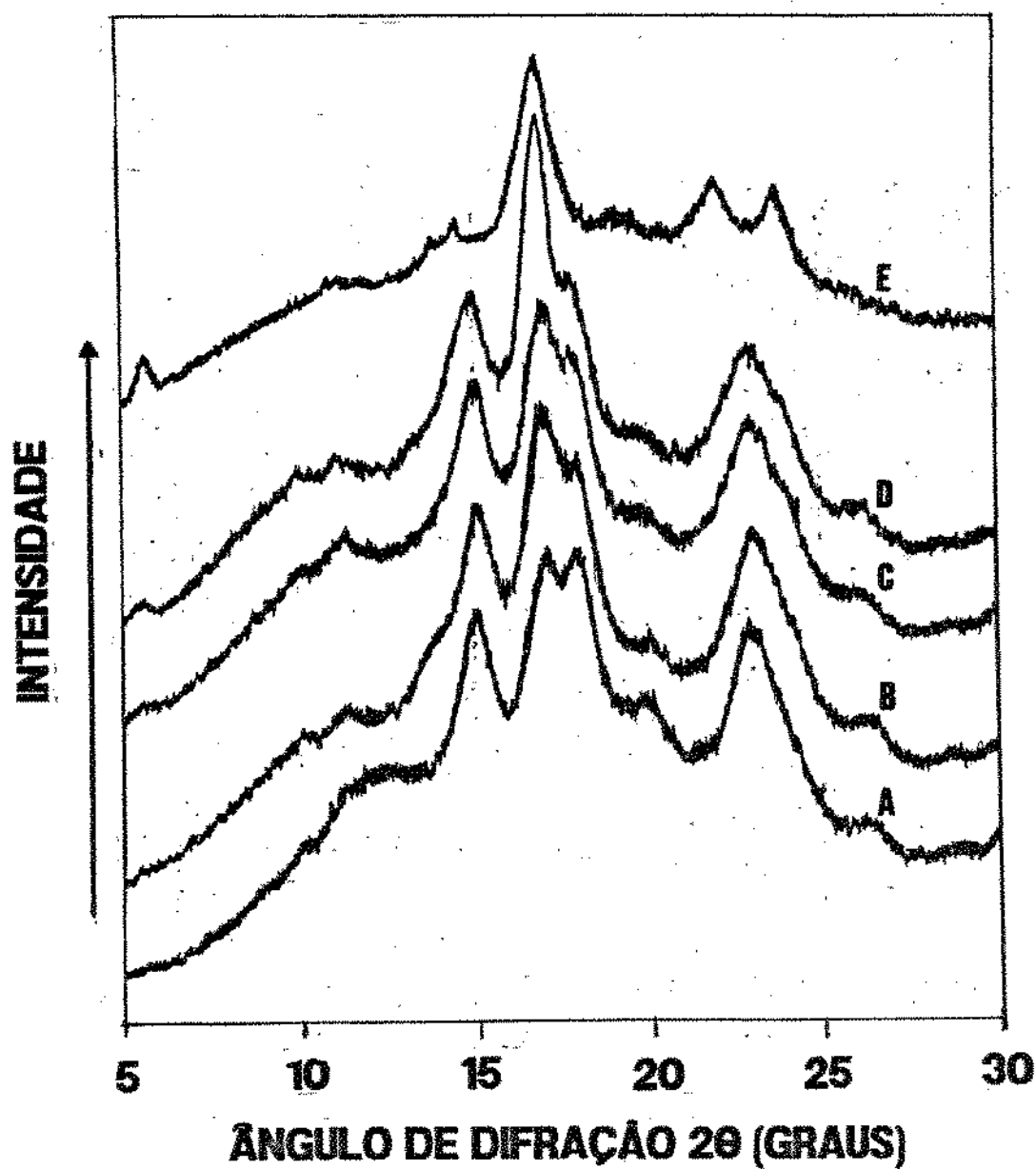


FIGURA 12. DIFRACTOGRAMAS DE RAIO-X DO AMIDO DE MILHO NATIVO (A), AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (B), POLVILHO AZEDO CARIBÉ (C), POLVILHO AZEDO CRUZEIRO DO SUL (D) E AMIDO DE BATATA NATIVO (E)

diffractograma tipo B.

A hidrólise prolongada de amidos com ácido clorídrico (lintnerização) causou aumento da intensidade dos picos em relação ao diffractograma do amido nativo (ROBIN et alii, 1975; BILIADERIS, 1981; COLONNA et alii, 1981; BULÉON et alii, 1987), indicando a hidrólise preferencial da região amorfa do grânulo (ROBIN et alii, 1975; COLONNA et alii, 1981). O aumento da intensidade dos picos também foi observado em diffractogramas de amidos de mandioca e milho hidrolisados com amiloglucosidase e/ou α -amilase por períodos de 36 horas (FRANCO, 1986). O aumento da intensidade dos picos dos diffractogramas de raio-x do polvilho azedo Cruzeiro do Sul e de amidos hidrolisados sugerem que esse polvilho azedo foi submetido a um período mais prolongado de fermentação em relação ao Caribé, o que explicaria o aumento da intensidade do pico a $17^\circ(2\theta)$ e a hidrólise preferencial da região amorfa do grânulo.

O aparecimento do pico a $5.6^\circ(2\theta)$ foi observado em diffractograma de amido lintnerizado de trigo, mudando do tipo A para C (BULÉON et alii, 1987). ROBIN citado por BULÉON et alii (1987) observou que a lintnerização do amido da *Dioscorea esculenta* provocou substancial transformação do diffractograma, de A para B.

4.1.4 - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 13 mostra as micrografias óticas de grânulos do amido de mandioca nativo (A) e dos polvilhos azedos Caribé (B) e Cruzeiro do Sul (C). Os grânulos de amido de mandioca apresentaram-se em variadas formas, com destaque a cupuliforme, mitriforme, sacciforme, arredondada e convexo-bi-côncavo. Os

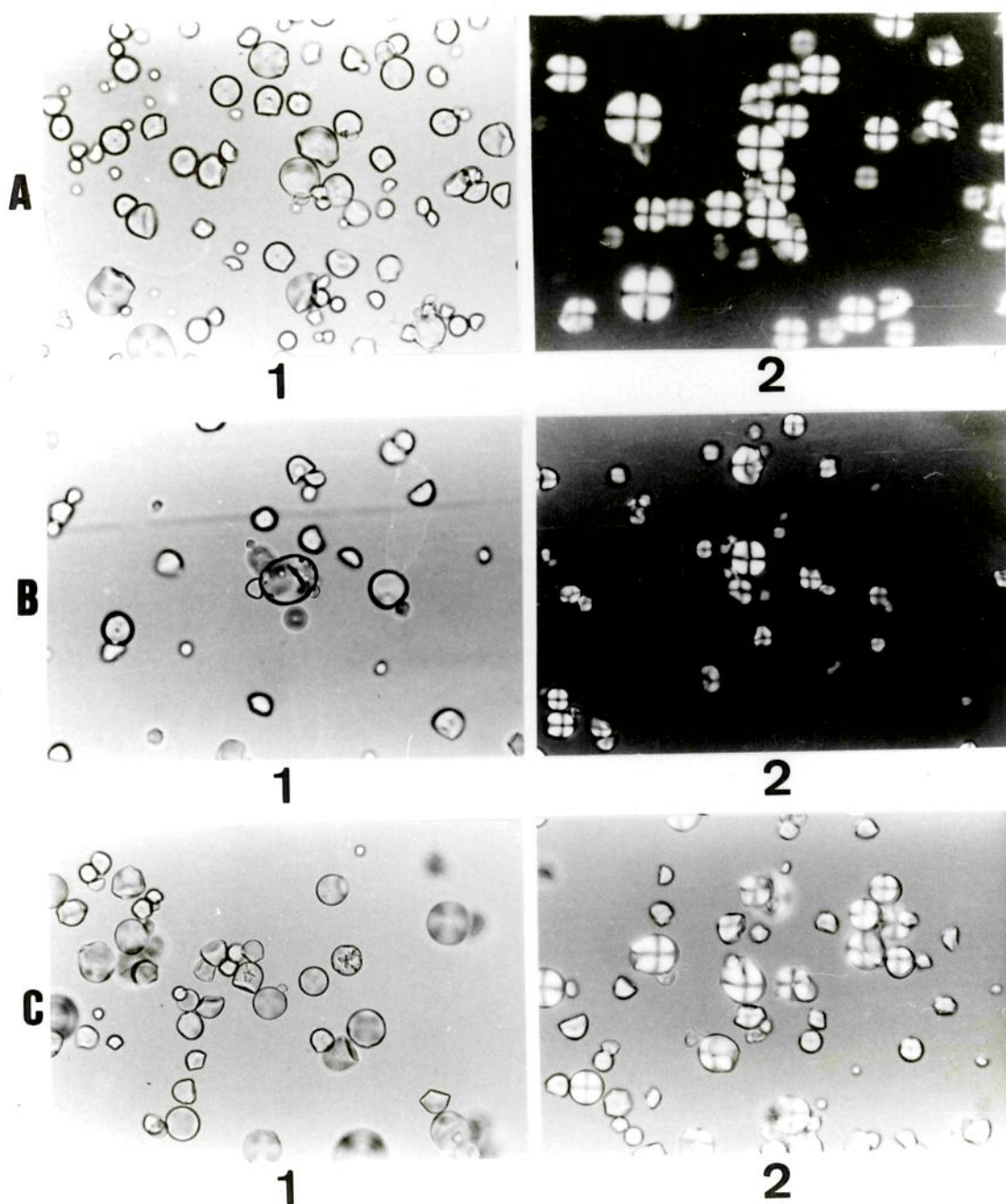


FIGURA 13. MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRANULOS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO (A) E DOS POLVILHOS AZEDOS CARIBÉ (B) E CRUZEIRO DO SUL (C).

1 = Luz normal, 2 = Luz polarizada

grânulos exibiram pontos centrais acompanhados em alguns casos de fissuras e, quando observados sob luz polarizada, apresentaram em geral cruz de malta centrada bem definida (A2).

Apesar do longo processo de fermentação, não foi possível observar diferenças evidentes na aparência externa entre os amidos nativo e fermentados. Os polvilhos azedos Caribé (B1) e Cruzeiro do Sul (C1) mostraram apenas alguns grânulos erodidos (menos de 1%) e alguns grânulos fantasmas ("ghosts"). O amido nativo e os polvilhos azedos (B2, B3) apresentaram a cruz de malta típica, indicando que a fermentação não alterou a organização molecular radial do grânulo de amido.

Na figura 14 apresentam-se as micrografias eletrônicas de varredura de grânulos do amido de mandioca nativo (A) e dos polvilhos azedos Caribé (B) e Cruzeiro do Sul (C). O amido nativo apresentou grânulos com superfície lisa. Foi possível observar, em poucos grânulos (menos de 1% dos polvilhos azedo Caribé e Cruzeiro do Sul, a presença de pequenos furos bem definidos e característicos de ataque enzimático, provavelmente da α -amilase, conforme observado por FRANCO (1986). No referido trabalho foi feita a hidrólise enzimática do amido de mandioca nativo com α -amilase bacteriana (100 unidades SKB/g de amido) por período de 36 horas, observando-se através de microscopia eletrônica de varredura que poucos grânulos do amido apresentaram exocorroção evidente.

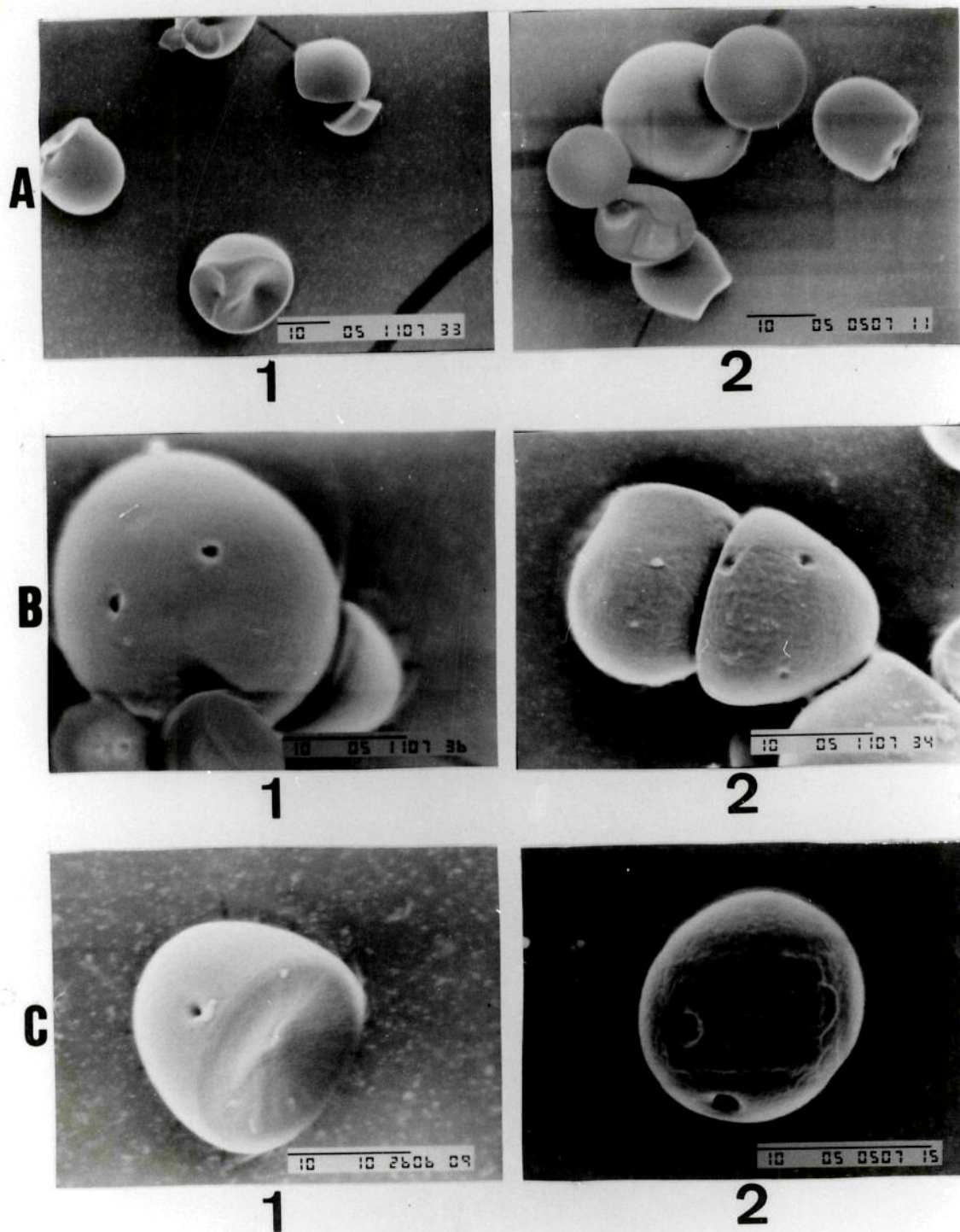


FIGURA 14. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS POLVILHOS AZEDOS

A1 e A2: Amido de mandioca nativo (1500 e 2000x, respectivamente).

B1 e B2: Polvilho azedo Caribé (3500x e 3500x, respectivamente).

C1 e C2: Polvilho azedo Cruzeiro do Sul (3500x e 5000x, respectivamente).

4.2 - MODIFICAÇÃO ÁCIDA DO AMIDO DE MANDIOCA

Neste item são apresentados e discutidos os efeitos no amido de mandioca nativo dos tratamentos com ácidos clorídrico ou orgânicos. As variáveis de hidrólise estudadas foram: o tipo de ácido, o tempo de hidrólise e o tipo de secagem (estufa e sol). A avaliação dos efeitos dos tratamentos foi feita com base na expansão dos amidos de mandioca modificados, através do teste de biscoito.

4.2.1 - TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

A tabela 6 mostra o efeito do tratamento do amido de mandioca com ácido clorídrico no volume específico do biscoito. Os amidos modificados produziram biscoitos sem estrutura alveolar e com características de volume e textura muito inferiores as do biscoito de polvilho azedo comercial. No entanto, o biscoito elaborado com o amido hidrolizado com HCL 0.3N por duas horas (HCL 0.3N-2h), apresentou volume específico de $3.09\text{cm}^3/\text{g}$, que foi superior ao do biscoito feito com amido de mandioca nativo ($2.73\text{cm}^3/\text{g}$).

A análise de variância dos volumes dos biscoitos indicou que a concentração do ácido ($P=0.00$) e a interação tempo-concentração ($P<0.016$) exerceram efeitos significativos no volume do biscoito (tabela 7). Os volumes médios dos biscoitos, em função da concentração do ácido clorídrico e do tempo de hidrólise e os resultados das comparações dos volumes dos biscoitos nos diferentes níveis de concentração do ácido clorídrico são mostrados nas tabelas 6 e 8, respectivamente. Foi concluído que os

TABELA 6. EFEITO DO TRATAMENTO DO AMIDO NATIVO DE MANDIOCA COM ÁCIDO CLORÍDRICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO* (cm^3/g)

CONCENTRAÇÃO HCL (N)	TEMPO DE HIDRÓLISE (HORAS)				VOLUME MÉDIO (cm^3/g)
	0.5	1.0	2.0	4.0	
0.1	2.84	2.86	2.88	2.80	2.80
0.3	2.84	2.58	3.09	2.76	2.82
0.5	2.49	2.55	2.20	2.51	2.44
1.0	2.53	2.46	2.85	2.35	2.55
VOLUME MÉDIO (cm^3/g)	2.63	2.61	2.76	2.60	2.65

* Valor médio das determinações dos volumes de 12 biscoitos

TABELA 7. ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS VOLUMES DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA TRATADO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

FONTE	SQ	GL	QM	F	P
TRATAMENTO	1.616	15			
TEMPO	0.125	3	0.042	1.949	0.162
CONCENTRAÇÃO	0.837	3	0.279	13.028***	0.000
TEMPO x CONCENTRAÇÃO	0.654	9	0.073	3.393***	0.016
RESIDUO	0.343	16	0.021		
TOTAL	1.959	31			

TABELA 8. COMPARAÇÕES DOS VOLUMES ESPECÍFICOS DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA HCL-MODIFICADOS NOS DIFERENTES NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO

COMPARAÇÃO	$t = \frac{C_i - C_j}{EP (0.0725)} \quad (gl=18)$
$C_{0.3} - C_{0.1}$	0.29
$C_{0.3} - C_{1.0}$	3.724***
$C_{0.3} - C_{0.5}$	5.288***
$C_{0.1} - C_{0.5}$	4.938***
$C_{0.1} - C_{1.0}$	3.434***

EP = Erro Padrão

volumes médios dos biscoitos elaborados com amidos tratados com ácido clorídrico 0.1 e 0.3N não diferiram entre si ($P>0.40$), porém foram maiores, a nível de significância de 0.2%, que os dos biscoitos feitos com amidos modificados com ácido clorídrico 0.5 e 1.0N.

O efeito da interação da concentração do ácido clorídrico e do tempo de hidrólise no volume do biscoito foi ilustrada na figura 15. Foi observado que o biscoito elaborado com amido modificado com HCL 0.1N registrou aumento do volume no período de 0.5 a 1.0 hora de hidrólise, mantendo-se praticamente estável com o aumento do tempo de hidrólise até 4 horas. O biscoito feito com amido HCL 0.5N-2H apresentou o valor mínimo de volume específico. Os amidos modificados pelos tratamentos HCL 0.3N e HCL 1.0N tiveram comportamento análogo, no entanto, em todos os tempos de hidrólise, os volumes específicos dos biscoitos-HCL 0.3N foram maiores que os dos biscoitos-HCL 1.0N. O tratamento com HCL 0.3N pelo tempo de 2 horas produziu o biscoito com o maior volume específico.

Foi observado que a secagem solar não produziu efeito benéfico na propriedade de expansão do amido de mandioca tratado com ácido clorídrico. O biscoito feito com amido hidrolizado com HCL 0.3N por 2 horas e seco ao sol apresentou volume específico de $3.06 \text{ cm}^3/\text{g}$, praticamente igual ao seco em estufa.

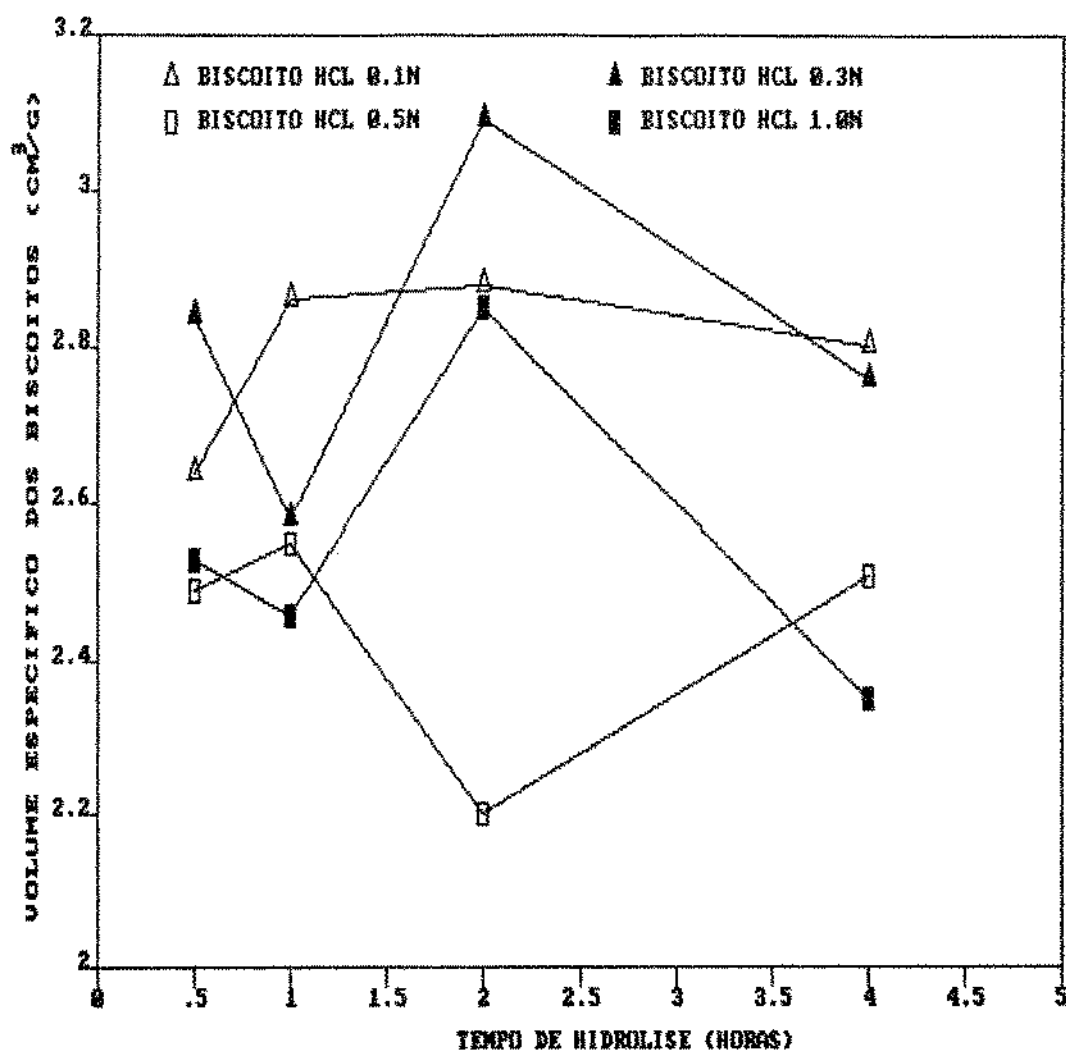


FIGURA 15. EFEITO DA INTERAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO HCL E DO TEMPO DE HIDRÓLISE NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO

4.2.2 - TRATAMENTO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Em testes preliminares, o amido de mandioca foi modificado com ácidos orgânicos e submetido a secagem em estufa e ao sol. Através do teste de biscoito observou-se que, para uma mesma condição de hidrólise, o amido seco ao sol produziu biscoito de volume bem superior aquele seco em estufa (figura 16), apresentando estrutura alveolar interna ligeiramente mais fechada com relação as dos biscoitos de polvilho azedo (figura 11). Independentemente do tratamento, os amidos secos em estufa produziram biscoitos de volumes específicos baixos, no intervalo de 2.99 a 3.28cm³/g, e características de textura (crocância) e estrutura alveolar muito pobres. Com base nos resultados prévios foi adotada a secagem do amido ao sol para estudar o efeito do tratamento com ácidos orgânicos na propriedade de expansão do amido de mandioca.

4.2.2.1 - EFEITO DO TIPO DE ÁCIDO, CONCENTRAÇÃO E TEMPO DE HIDRÓLISE DO AMIDO NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

A tabela 9 mostra o efeito do tratamento do amido de mandioca com ácidos orgânicos no volume específico do biscoito. Os resultados da análise de variância indicaram que os fatores ácido (P=0.00), concentração (P=0.03), tempo (P=0.00) e as interações ácido-concentração (P=0.00), ácido-tempo (P=0.00) e ácido-concentração-tempo (P=0.00) exerceram efeitos significativos no volume do biscoito (tabela 10).

Os volumes específicos médios dos biscoitos em função do tipo de ácido, da concentração e do tempo de hidrólise são mostrados na

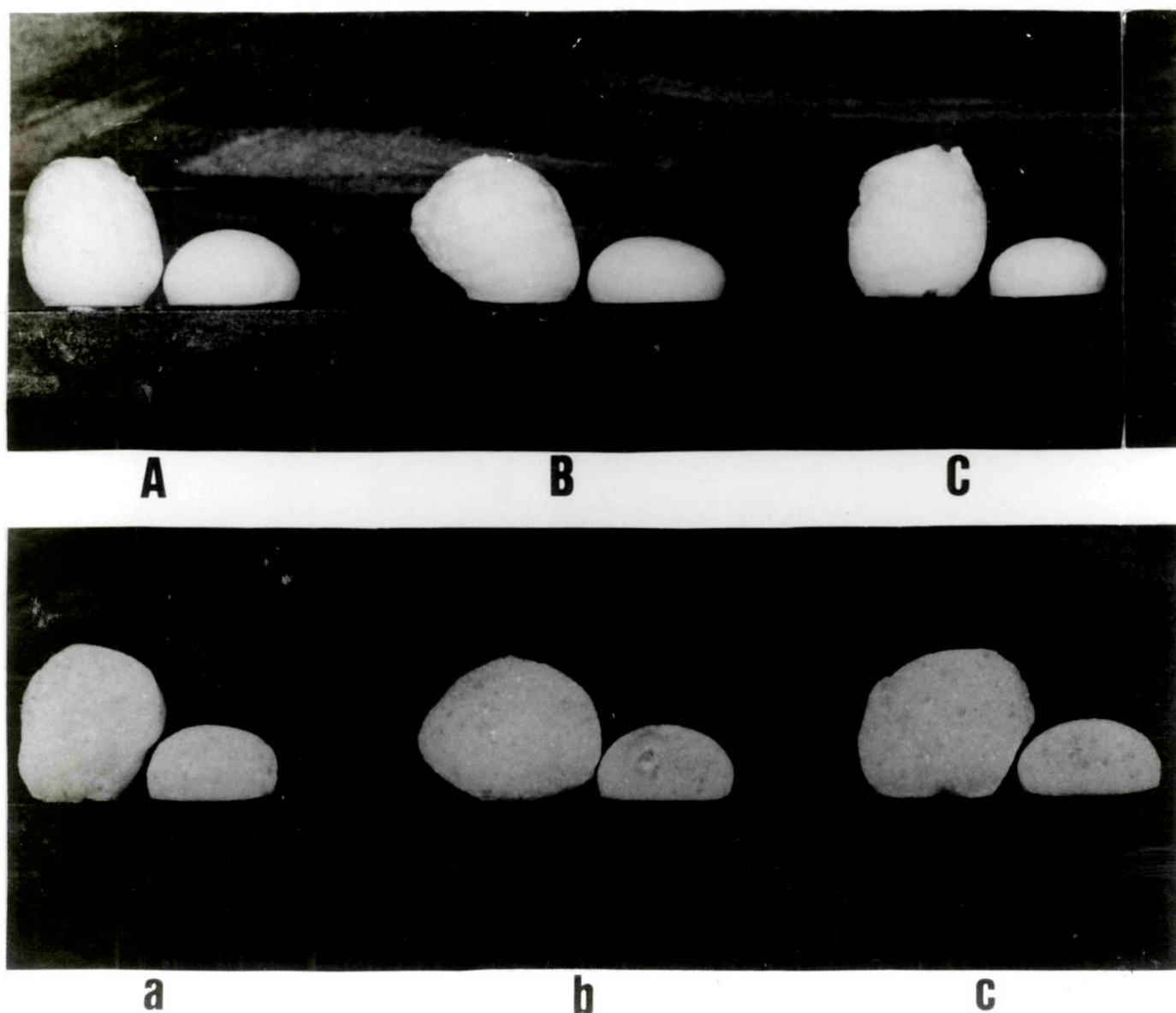


FIGURA 16. FOTOGRAFIAS DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS SECOS AO SOL (BISCOITO MAIOR) OU EM ESTUFA (BISCOITO MENOR)

A: Amido modificado com ácido acético 2.0% por 60 minutos.

B: Amido modificado com ácido láctico 2.0% por 10 minutos.

C: Amido modificado com a mistura (1:1) dos ácidos acético-lático 0.3% por 10 minutos.

a, b, c: Corte transversal dos biscoitos A, B e C, respectivamente.

TABELA 9. EFEITO DO TRATAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO* (cm³/g)

TIPO DE ÁCIDO	C O N C E N T R A Ç Ã O				VOLUME MÉDIO (cm ³ /g)
	0.3%		2.0%		
	TEMPO DE HIDRÓLISE				
	(MINUTOS)				
	10	60	10	60	
ACÉTICO (A)	5.08	7.64	5.10	9.64	6.87
LÁTICO (L)	7.87	8.11	9.79	7.20	8.24
PROPIÔNICO (P)	5.59	6.94	4.93	8.52	6.50
A-L (1:1)	9.10	7.15	6.92	7.50	7.67
L-P (1:1)	6.72	7.09	7.84	7.83	7.37
A-P (1:1)	4.74	6.76	5.90	5.08	5.62
A-L-P (1:1:1)	7.07	7.13	6.56	6.75	6.88
VOLUME MÉDIO (cm ³ /g)	6.60	7.26	6.74	7.51	7.03

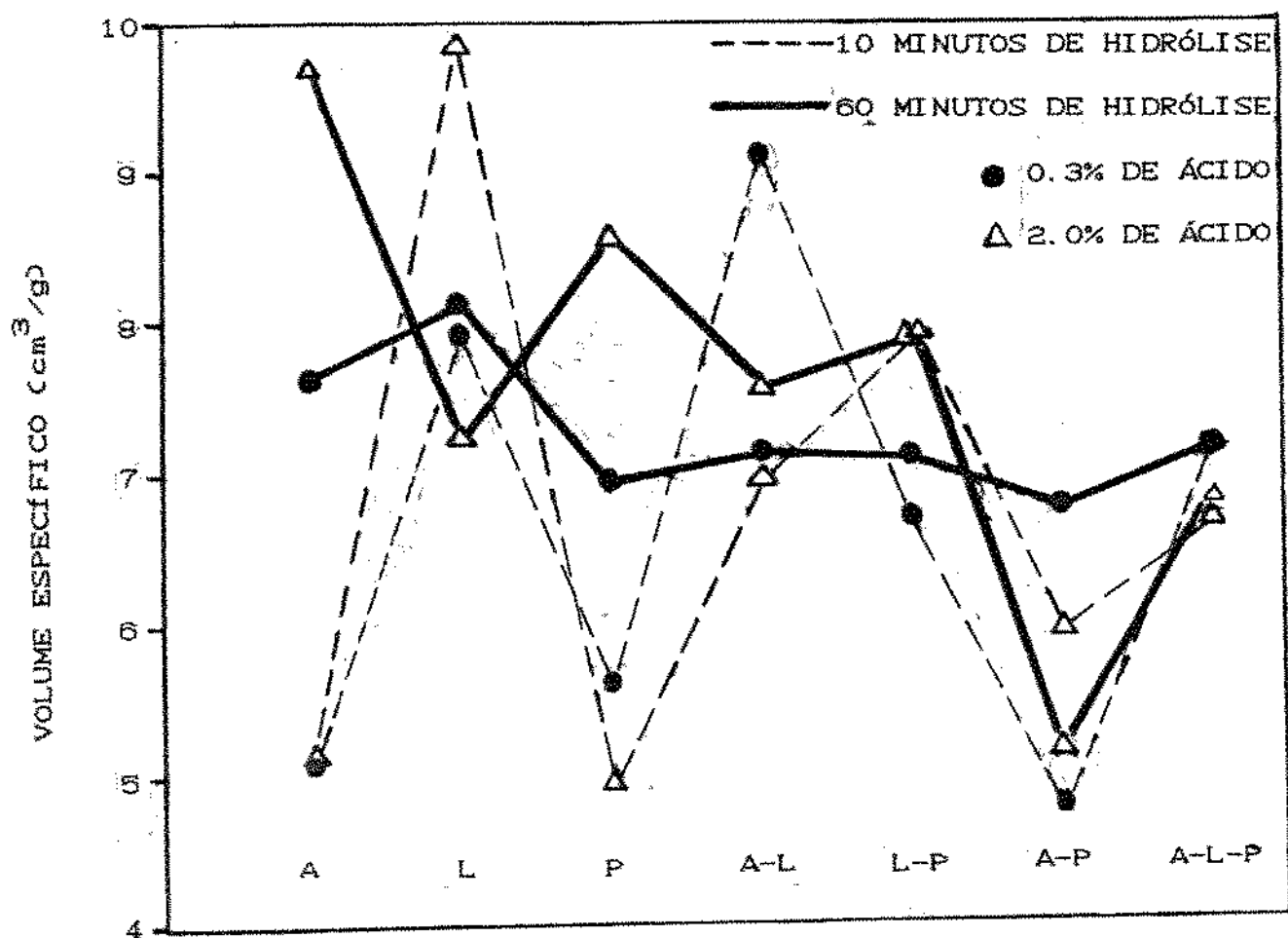
* volume médio das determinações dos volumes de 12 biscoitos

TABELA 10. ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS VOLUMES DOS BISCOITOS ELABORADOS COM AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

FONTE	SQ	GL	QM	F	P
TRATAMENTO	98.883	27			
ÁCIDO	34.385	6	5.73	57.88	0.000
CONCENTRAÇÃO	0.511	1	0.51	5.182	0.03
TEMPO	7.164	1	7.16	72.32	0.00
ÁCIDO-CONCENTRAÇÃO	6.363	6	1.06	10.71	0.00
ÁCIDO-TEMPO	34.747	6	5.70	57.58	0.00
CONCENTRAÇÃO-TEMPO	0.042	1	0.04	0.424	0.52
ÁCIDO-CONCENTRAÇÃO-TEMPO	15.671	6	2.61	26.36	0.00
RESÍDUO	2.762	28			
Total	101.645	55			

na tabela 9. Independentemente da concentração e do tempo de hidrólise, observou-se que os amidos modificados com ácido láctico e com as misturas (1:1) dos ácidos acético-láctico (A-L) e láctico-propiónico (L-P) produziram biscoitos com os maiores volumes específicos médios, que foram iguais a 8.24, 7.67 e $7.37\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O erro padrão para as diferenças de volume em função dos ácidos foi de 0.157. O volume médio do biscoito-ácido láctico diferiu significativamente ($t=3.68$, $gl=28$, $P<0.007$) do biscoito-ácidos acético-láctico (A-L). O erro padrão das diferenças de volumes médios dos biscoitos em função da concentração do ácido e do tempo de hidrólise foi de 0.084, observando-se que o aumento da concentração produziu aumento significativo do volume ($t=2.26$, $gl=28$, $P<0.058$). Tendência similar foi observada com o aumento do tempo de hidrólise ($t=8.518$, $gl=28$, $P<0.007$).

Na figura 17 foi feita a representação gráfica dos valores dos volumes específicos dos biscoitos apresentados na tabela 9. Considerando-se apenas o tipo de ácido, observou-se que o biscoito feito com o amido modificado com ácido láctico apresentou o maior volume específico médio ($8.24\text{ cm}^3/\text{g}$) e o menor coeficiente de variação (7.48%) para um ácido individual, independentemente da concentração do ácido e do tempo de hidrólise. Os biscoitos elaborados com os amidos modificados pelos ácidos acético e propiónico mostraram volumes específico médios menores, de 6.87 e $6.50\text{cm}^3/\text{g}$ e coeficientes de variação maiores, de 32.14 e 24.45% respectivamente, quando comparados com o tratamento com ácido láctico. A adição do ácido láctico ao acético (A-L, 1:1) ou ao propiónico (A-P, 1:1) propiciou os aumentos dos volumes específicos médios dos biscoitos, em comparação aos dos ácidos



VEM	6.87	8.24	6.50	7.67	7.38	5.63	6.91
DP	2.21	1.10	1.59	0.99	0.56	0.90	0.23
CV	32.14	7.48	24.45	12.91	7.54	15.94	3.38

FIGURA 17. EFEITO DO ÁCIDO LÁTICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO E NA SUA VARIABILIDADE

VEM = Volume Específico Médio, DP = Desvio Padrão
 CV = Coeficiente de Variação

A = Ac. acético, L = Ac. Láctico, P = Ac. propiônico
 A-L = Ac. acético-lático (1:1), L-P = Ac. láctico-propiônico (1:1)
 A-P = Ac. acético-propiônico (1:1)
 A-L-P = Ac. acético-lático-propiônico (1:1:1)

individualmente e a diminuição dos coeficientes de variação, de 32.14 a 12.91% para o acético e de 24.45 a 7.45% para o propiônico. Portanto a presença do ácido láctico provocou efeito duplo, de aumento do volume específico médio dos biscoitos e de diminuição da sua variabilidade. A mistura dos ácidos acético e propiônico, que individualmente tiveram os piores desempenhos, produziu biscoito com o menor volume médio ($5.63\text{cm}^3/\text{g}$) e com alto coeficiente de variação. Quando o ácido láctico foi adicionado à mistura acético-propiônico (A-L-P, 1:1:1) foi observado aumento do volume dos biscoitos de 5.63 a $6.91\text{cm}^3/\text{g}$ e diminuição do coeficiente de variação, confirmando o duplo efeito do ácido láctico citado anteriormente.

Após a análise do efeito no volume do biscoito de algumas variáveis da hidrólise do amido de mandioca de forma isolada, foi estudada a interação das mesmas. Os resultados das interações, tipo de ácido-concentração e tipo de ácido-tempo de hidrólise, são apresentadas na tabela 11.

O aumento de 0.3 a 2.0% na concentração dos ácidos láctico, acético, propiônico e da mistura láctico-propiônico provocou aumento significativo nos volumes médios dos biscoitos, enquanto que a hidrólise do amido de mandioca usando as misturas acético-lático, acético-propiônico e acético-lático-propiônico causaram diminuição do volume, sendo esta significativa ($P < 0.0005$) apenas para a mistura acético-lático (figura 18).

O aumento de 10 a 60 minutos no tempo de hidrólise do amido usando os ácidos acético, propiônico e da mistura acético-propiônico gerou aumentos significativos nos volumes dos biscoitos, enquanto que o aumento do tempo de hidrólise nos tratamentos com ácido láctico e a mistura acético-lático provocaram

TABELA 11. COMPARAÇÕES DE VOLUMES DOS BISCOITOS EM FUNÇÃO DAS INTERAÇÕES TIPO DE ÁCIDO-CONCENTRAÇÃO E TIPO DE ÁCIDO-TEMPO DE HIDRÓLISE

ÁCIDO	$t = \frac{a \cdot C_{2\%} - C_{0.3\%}}{EP (0.222)}$	$t = \frac{a \cdot T_{60min} - T_{10min}}{EP (0.222)}$
ACÉTICO (A)	4.583 ^{***}	16.002 ^{***}
LÁTICO (L)	2.28 ^{**}	-5.304 ^{***}
PROPIÔNICO (P)	2.0495 [*]	11.126 ^{***}
A-L (1:1)	-4.1329 ^{***}	-3.052 ^{***}
L-P (1:1)	4.200 ^{***}	0.777
A-P (1:1)	-1.170	2.68 ^{***}
A-L-P (1:1:1)	-1.79	0.327

a = 28 graus de liberdade

C = Concentração, T= Tempo de hidrólise

EP = Erro Padrão

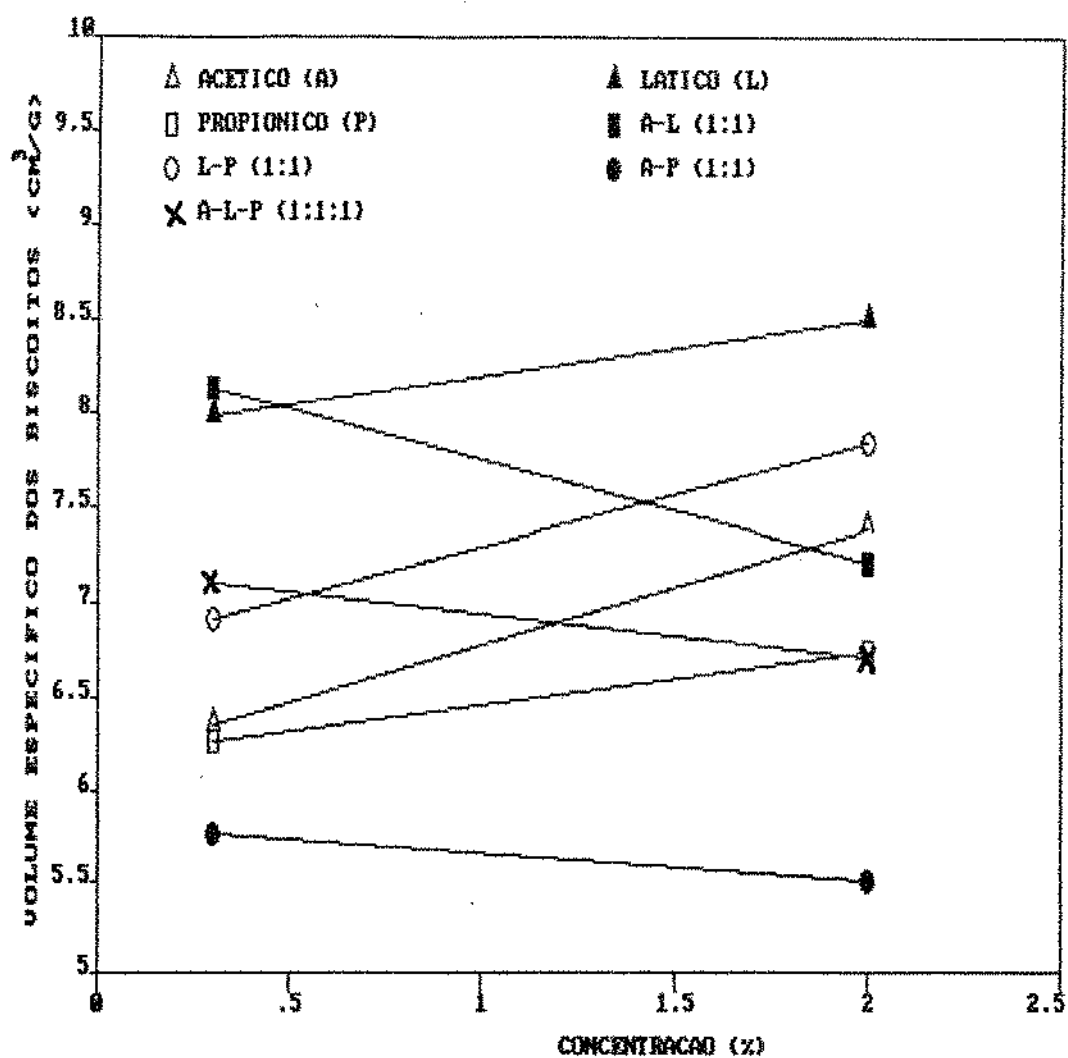


FIGURA 18. EFEITO DA INTERAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO E DO TIPO DE ÁCIDO ORGÂNICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO

diminuição significativa do mesmo. O tempo de hidrólise do amido, usando as misturas lático-propiónico e acético-lático-propiónico não afetou praticamente o volume específico dos biscoitos (figura 19).

Na figura 17 pode também ser observado que os biscoitos que apresentaram a menor variabilidade foram os elaborados com amidos modificados a concentração 0.3% de ácido e tempo de hidrólise de 60 minutos.

4.2.2.2 - EFEITO DA SECAGEM SOLAR DO AMIDO NA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

Para estudar a influência do tipo de secagem na propriedade de expansão do amido modificado e do polvilho azedo foram feitos testes de reumidificação dos mesmos, seguidos de secagem solar ou em estufa.

O amido de mandioca modificado com Ácido lático 0.3% por 10 minutos e seco em estufa (L 0.3%-10min-estufa) produziu biscoito com volume específico baixo e igual a $3.10\text{cm}^3/\text{g}$. Porém, após reumidificação e posterior secagem solar, apresentou um aumento considerável no volume específico que passou a $7.78\text{cm}^3/\text{g}$. Este amido ao ser novamente reumidificado e seco em estufa, não apresentou alterações na propriedade de expansão. O biscoito elaborado com este amido teve volume específico de $7.90\text{cm}^3/\text{g}$, próximo do valor obtido após modificação com L 0.3%-10min e secagem solar.

Paralelamente, foi feita a reumidificação seguida de secagem em estufa do amido L 0.3%-10min seco ao sol e do polvilho azedo Caribé, verificando-se que não houve alteração nas suas

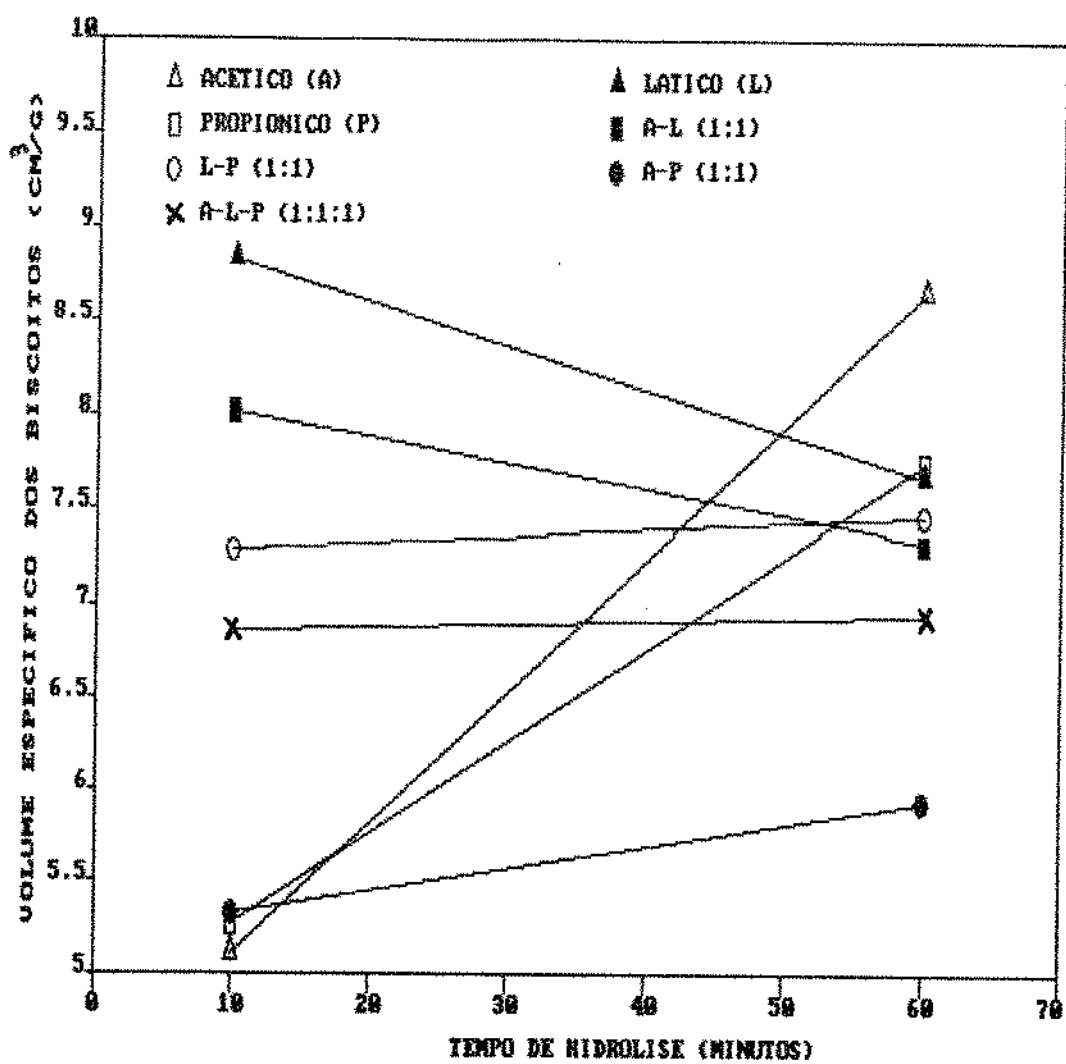


FIGURA 19. EFEITO DA INTERAÇÃO DO TEMPO DE HIDRÓLISE E DO TIPO DE ÁCIDO ORGÂNICO NO VOLUME ESPECÍFICO DO BISCOITO

propriedades de expansão.

Os resultados indicaram que durante a secagem solar ocorreram alterações no amido modificado com ácido orgânico que favorecem a propriedade de expansão, a qual é provavelmente induzida pela radiação solar. Este resultado vem a confirmar observações feitas por produtores de polvilho azedo, que afirmam terem utilizado métodos de secagem artificial como o "spray dryer", e estufa a 30-45°C, em substituição a secagem ao sol do amido de mandioca fermentado. No entanto, o produto seco por esses métodos artificiais alternativos não resultaram em produto com poder de expansão e características de aroma similares ao produto seco tradicionalmente ao sol.

Além disso, foi também observado que as mudanças provocadas pela secagem solar são irreversíveis e presumivelmente de natureza química, visto que após adquiridas na exposição solar, como nos casos do amido de mandioca modificado com ácido láctico e do polvilho azedo Caribé, foram mantidas mesmo após os processos de reumidificação e secagem em estufa.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS POR ÁCIDOS

Foi realizada a caracterização dos amidos modificados com HCL 0.3N hidrolizado pelo período de duas horas, secos em estufa ou ao sol e dos amidos modificados com ácido láctico 2.0% por 10 minutos (L 2.0%-10min.), ácido acético 2.0% por 60 minutos (A 2.0%-60min.) e pela mistura (1:1) acético-láctico 0.3% por 10 minutos (A-L 0.3%-10min) secos ao sol ou em estufa. Esses amidos modificados com ácidos orgânicos foram selecionados para caracterização porque produziram individualmente os biscoitos de

maiores volumes específicos, quando submetidos a secagem ao sol.

Os amidos modificados com ácidos orgânicos secos ao sol e em estufa foram comparados em suas propriedades físico-químicas na tentativa de identificar diferenças entre estas que pudessem explicar a propriedade de expansão dos amidos modificados secos ao sol. Também as propriedades físico-químicas dos amidos modificados foram comparadas com as do amido nativo industrial e com as dos polvilhos azedos.

4.3.1 - TEOR DE AMILOSE, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURAS DE GELATINIZAÇÃO

O teor de amilose, viscosidade intrínseca e temperaturas de gelatinização Kofler dos amidos ácidos-modificados de mandioca são apresentados na tabela 12.

Os amidos de mandioca modificados com ácido clorídrico ou com ácidos orgânicos apresentaram teores de amilose similares ao do amido nativo (tabela 2). No entanto, a viscosidade intrínseca dos amidos modificados com ácidos orgânicos registraram pequena queda, de 2.57 para o amido nativo, a valores na faixa de 2.15 a 2.44. O amido L 2.0%-10min seco ao sol apresentou a maior queda, o que pode estar relacionado com a maior força ácida do ácido láctico, em relação aos demais ácidos orgânicos usados, indicando degradação parcial do grânulo de amido durante a hidrólise. No entanto, os valores de viscosidade intrínseca dos amidos modificados por ácidos orgânicos foram notadamente superiores aos determinados nos polvilhos azedos, que foram de 0.74 e 1.23 (tabela 3). Observou-se que, para um mesmo tratamento com ácidos orgânicos, o amido seco ao sol apresentou valor de viscosidade intrínseca ligeiramente

TABELA 12. TEOR DE AMILOSE, VISCOSIDADE INTRÍNSECA E TEMPERATURA DE GELATINIZAÇÃO KOFLER DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS.

TRATAMENTO ÁCIDO		AMILOSE* % (b.s.)	VISCOSIDADE INTRÍNSECA*	TEMP. KOFLER DE GELATINIZAÇÃO* °C		
HCL	■	27.0	—	—	—	—
0.3N - 2H	▨	27.0	—	—	—	—
ACÉTICO	■	26.3	2.25	57.5	63.0	68.0
2.0%-60 MIN	▨	26.9	2.18	57.5	63.0	68.0
LÁTICO	■	27.4	2.19	57.5	63.0	67.5
2.0%-10 MIN	▨	27.8	2.15	57.5	63.0	67.5
ACÉTICO-LÁTICO	■	27.0	2.44	57.0	62.0	67.0
(1:1) 0.3%-10 MIN	▨	26.7	2.21	57.0	62.5	67.0

* valor médio de três determinações

b.s. = base seca

■ amido seco em estufa a 40-45°C

▨ amido seco ao sol

menor que a do amido seco em estufa.

As temperaturas de gelatinização Kofler dos amidos modificados por ácidos orgânicos não foram praticamente afetadas pelo tipo de secagem, porém a modificação ácida causou um ligeiro aumento das mesmas (tabela 12). O amido A 2.0%-60min apresentou incremento de 1°C nas temperaturas, inicial, média e final de gelatinização, em relação ao amido nativo, enquanto que o amido L 2.0%-10min teve aumento de 1°C nas temperaturas inicial e média e de 0.5°C na final.

O aumento nas temperaturas de gelatinização de amidos modificados por ácidos, segundo SJOSTROM, citado por RADLEY (1976), foi devido à retrogradação ou associação das cadeias curtas na região amorfa do grânulo de amido, formando um material mais cristalino e que requer maior temperatura para ser gelatinizado.

4.3.2 - PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

Os valores de solubilidade e do poder de inchamento dos amidos modificados com ácido clorídrico ou com ácidos orgânicos foram determinados nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C (tabela 13). Os amidos modificados com HCL 0.3N-2h, seco em estufa ou ao sol, apresentaram valores de solubilidade e poder de inchamento inferiores aos dos polvilhos azedos, porém superiores aos apresentados pelo amido de mandioca nativo a temperaturas acima de 70°C (tabela 4). Observou-se também que o amido HCL 0.3N-2h seco em estufa, em relação ao seco ao sol, apresentou valores ligeiramente inferiores de solubilidade e de poder de

TABELA 13. SOLUBILIDADE E PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO COM ÁCIDO CLORÍDRICO OU COM ÁCIDOS ORGÂNICOS, SECOS EM ESTUFA OU AO SOL

		SOLUBILIDADE* (%)				
		50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
HCL 0.3N-2h	■	0.40	2.87	25.26	36.77	44.65
	▨	0.30	2.89	25.70	40.96	46.63
ACÉTICO 2.0%-60 MIN.	■	0.55	2.23	11.71	18.59	26.00
	▨	0.64	2.52	14.64	19.76	27.98
LÁTICO 2.0%-10 MIN.	■	0.70	2.73	14.01	19.48	29.16
	▨	0.71	2.75	15.66	23.19	33.27
ACÉTICO-LÁTICO 0.3%-10 MIN.	■	0.52	2.29	11.56	18.23	25.87
	▨	0.57	2.95	15.27	20.19	29.14

		PODER DE INCHAMENTO*				
		50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
HCL 0.3N-2h	■	2.16	4.92	29.69	41.89	46.83
	▨	2.14	4.80	29.68	46.54	48.83
ACÉTICO 2.0%-60 MIN.	■	2.28	7.20	26.96	36.93	41.85
	▨	2.26	7.16	28.97	36.86	40.88
LÁTICO 2.0%-10 MIN.	■	2.24	7.09	28.34	37.50	42.95
	▨	2.31	7.64	29.31	40.38	45.10
ACÉTICO-LÁTICO 0.3%-10 MIN.	■	2.30	7.70	25.98	37.21	42.43
	▨	2.28	7.68	30.37	37.69	43.23

* valor médio de três determinações

■ amido seco em estufa a 40-45°C

▨ amido seco ao sol

inchamento, acima de 70°C, sendo que a diferença foi maior a 80°C (figuras 20 e 21).

A solubilidade e o poder de inchamento dos amidos modificados por ácidos orgânicos foram próximos aos do amido nativo, quando comparados a uma mesma temperatura, porém, marcadamente menores em relação aos do amido fermentado, no intervalo de temperatura de 60 a 90°C. As figuras 22 e 23 mostram, respectivamente, as curvas da solubilidade e do poder de inchamento nas temperaturas estudadas, para o amido A 2.0%-60min. Os outros dois amidos modificados com ácidos orgânicos (L 2.0%-10min e A-L 0.3%-10min) tiveram curvas similares. Em relação ao tipo de secagem, os amidos L 2.0-10min e A-L 0.3%-10min secos ao sol apresentaram valores de solubilidade e de poder de inchamento a 70, 80, e 90°C ligeiramente maiores que os secos em estufa, enquanto que, o amido A 2.0%-60min apresentou o mesmo comportamento relativo a solubilidade, a temperaturas acima de 60°C (tabela 13).

Pelo gráfico do poder de inchamento contra a solubilidade (figuras 24 e 25) observou-se que, para qualquer valor de poder de inchamento, o polvilho azedo foi notadamente mais solúvel que os amidos modificados com HCL ou com ácidos orgânicos. Observou-se também que o tipo de secagem (estufa ou solar) não alterou as curvas de poder de inchamento contra solubilidade dos amidos modificados por ácidos. Notou-se ainda que os amidos modificados por ácidos orgânicos, apresentaram comportamento similar ao do amido nativo.

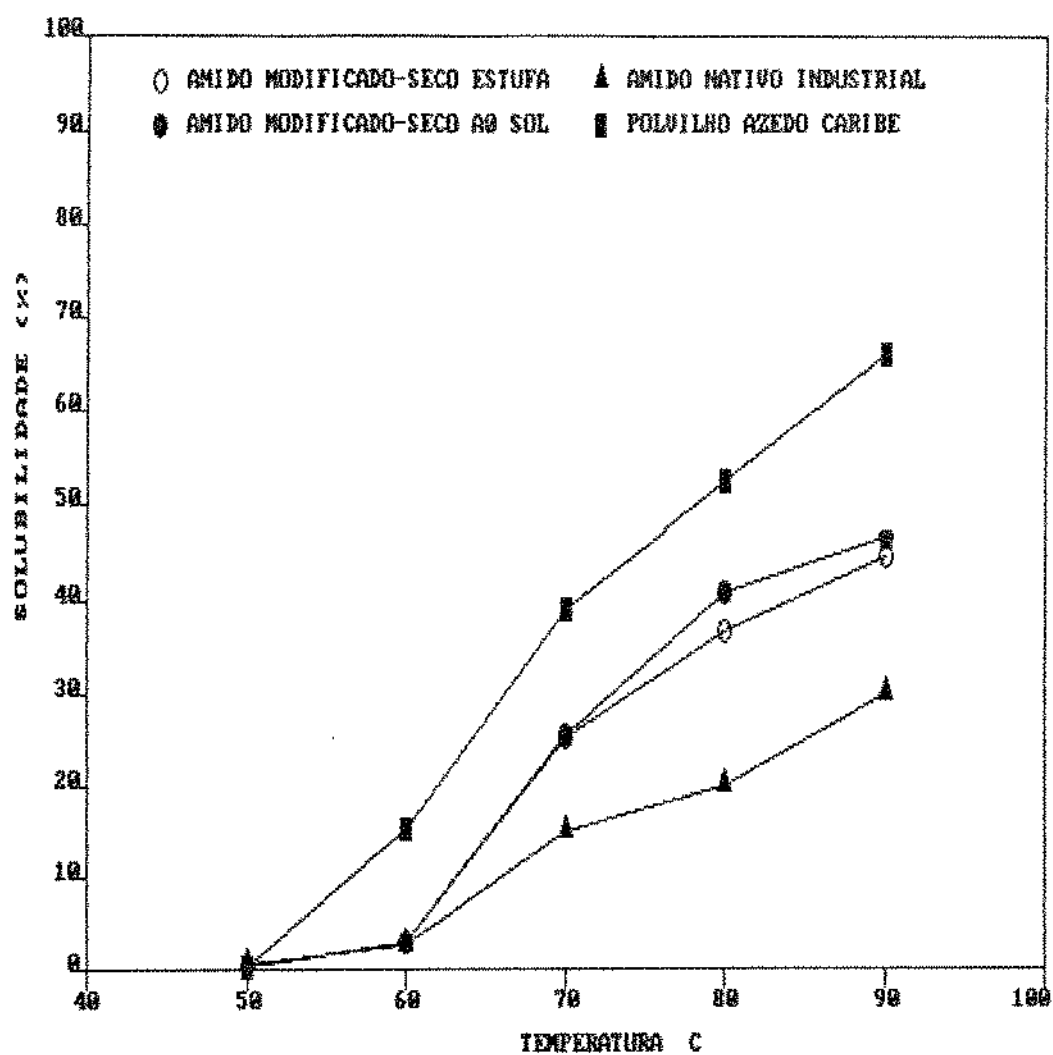


FIGURA 20. EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS NA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA

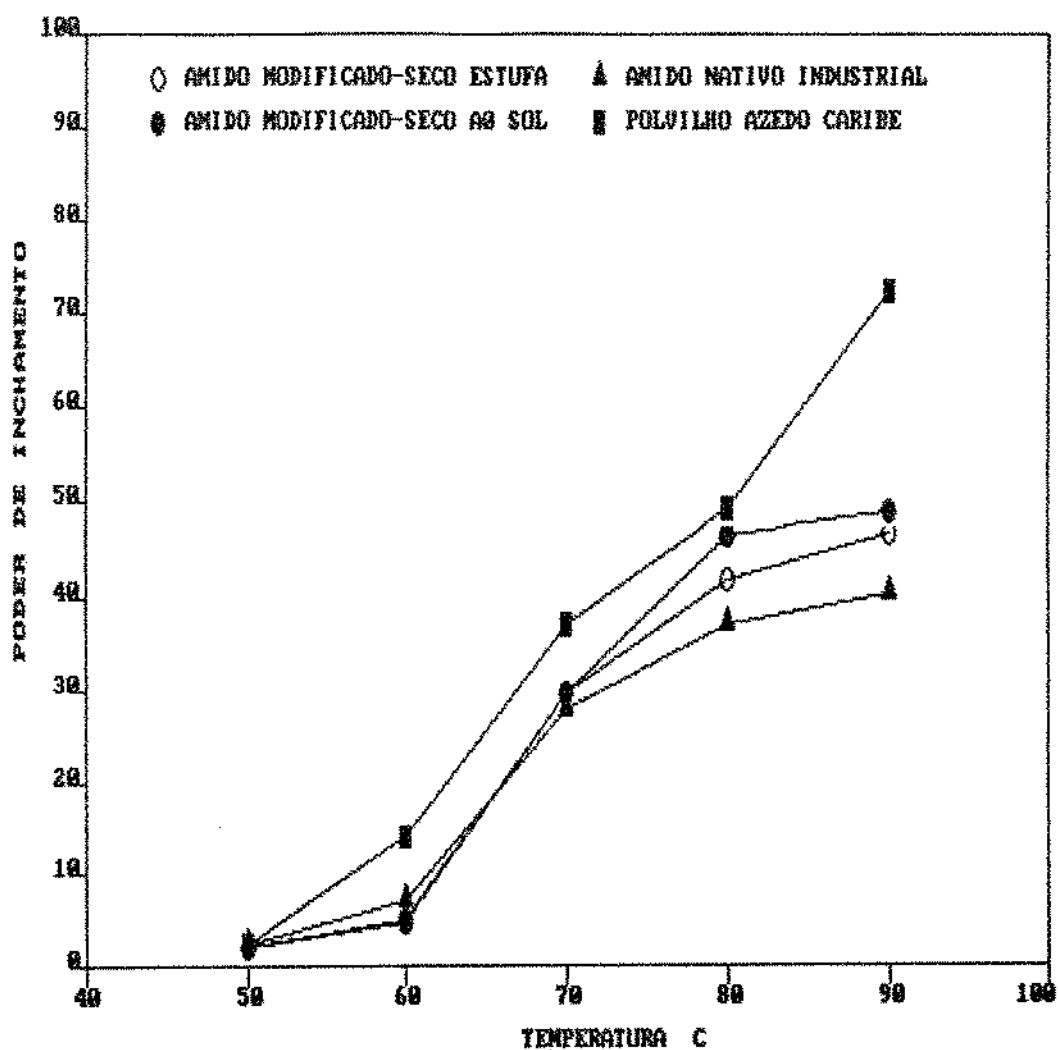


FIGURA 21. EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS NO PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA

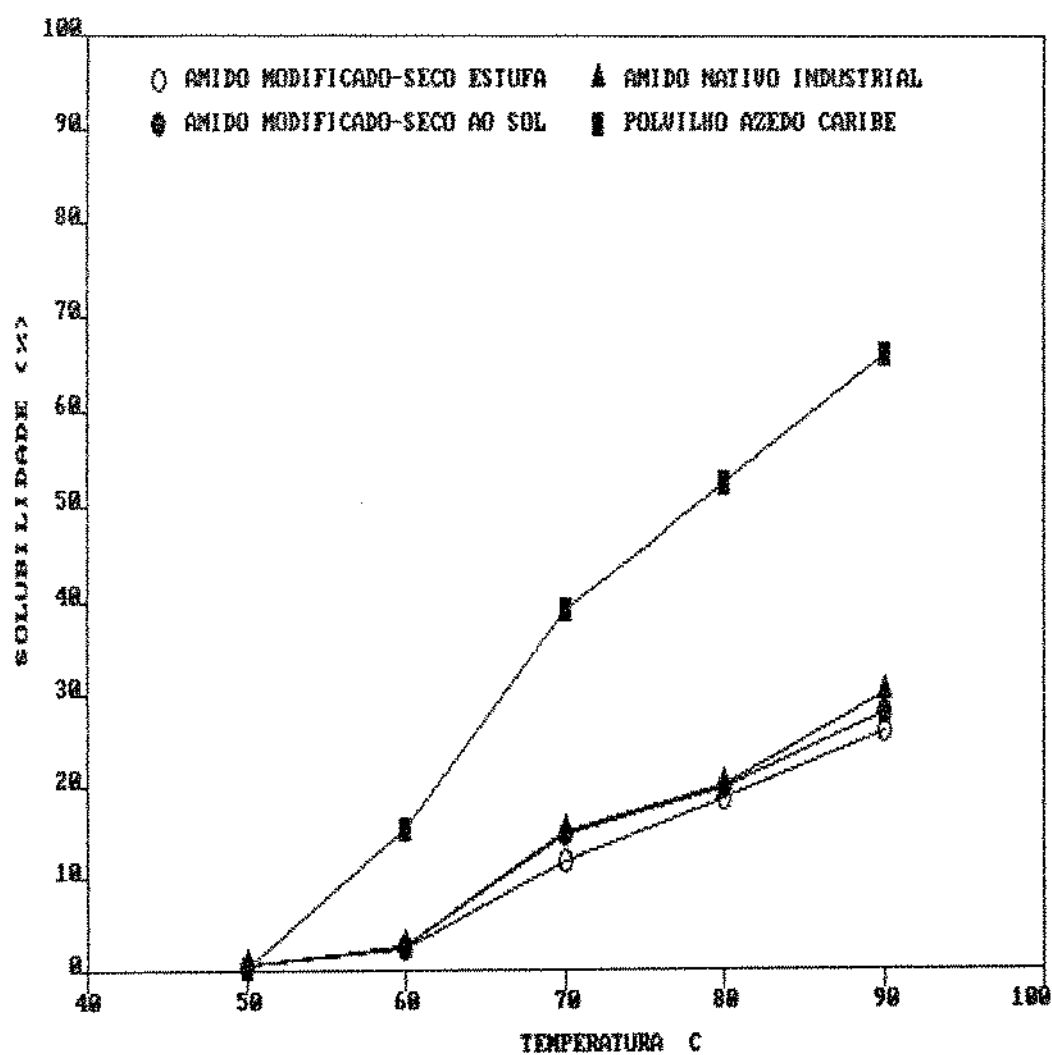


FIGURA 22. EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS NA SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MANDIOCA

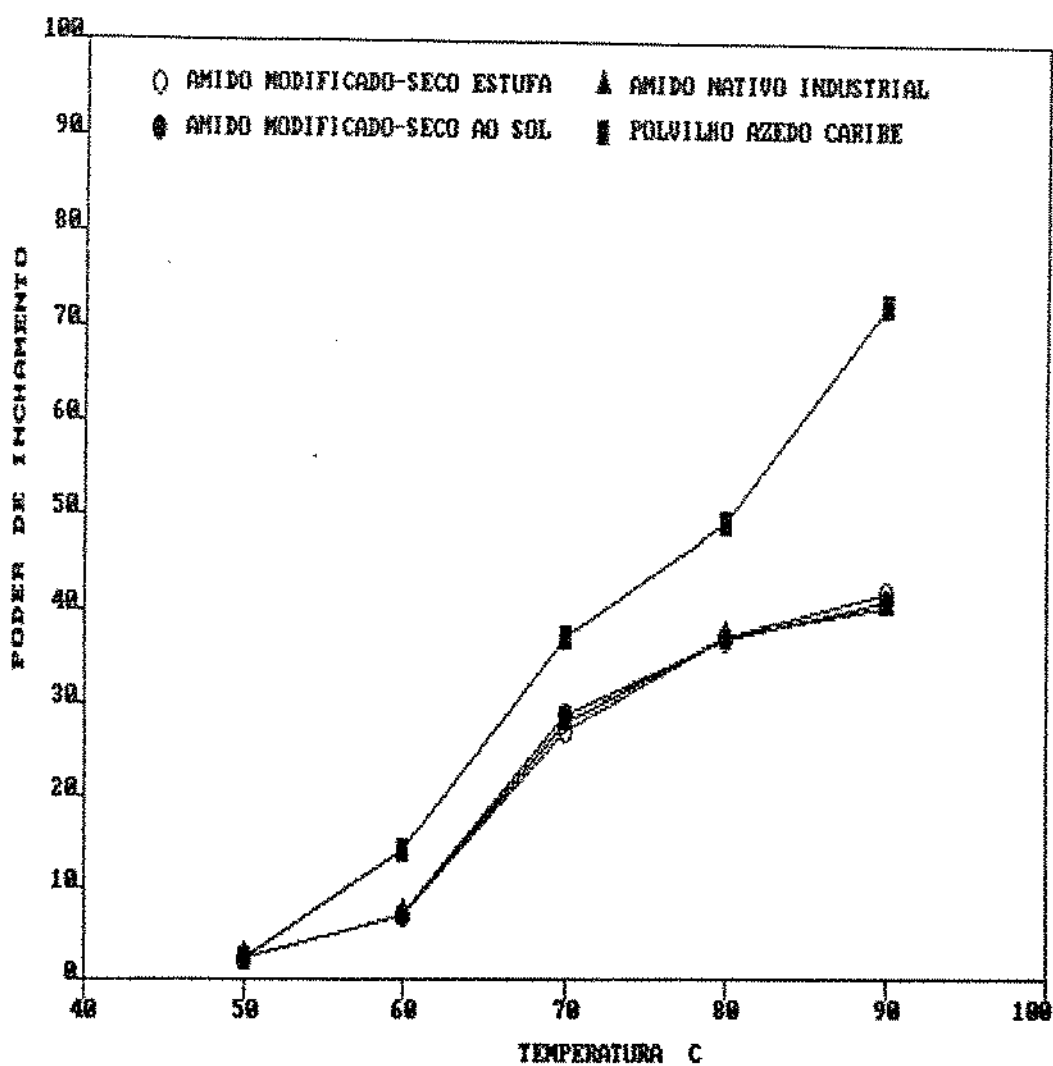


FIGURA 23. EFEITO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS NO PODER DE INCHAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA

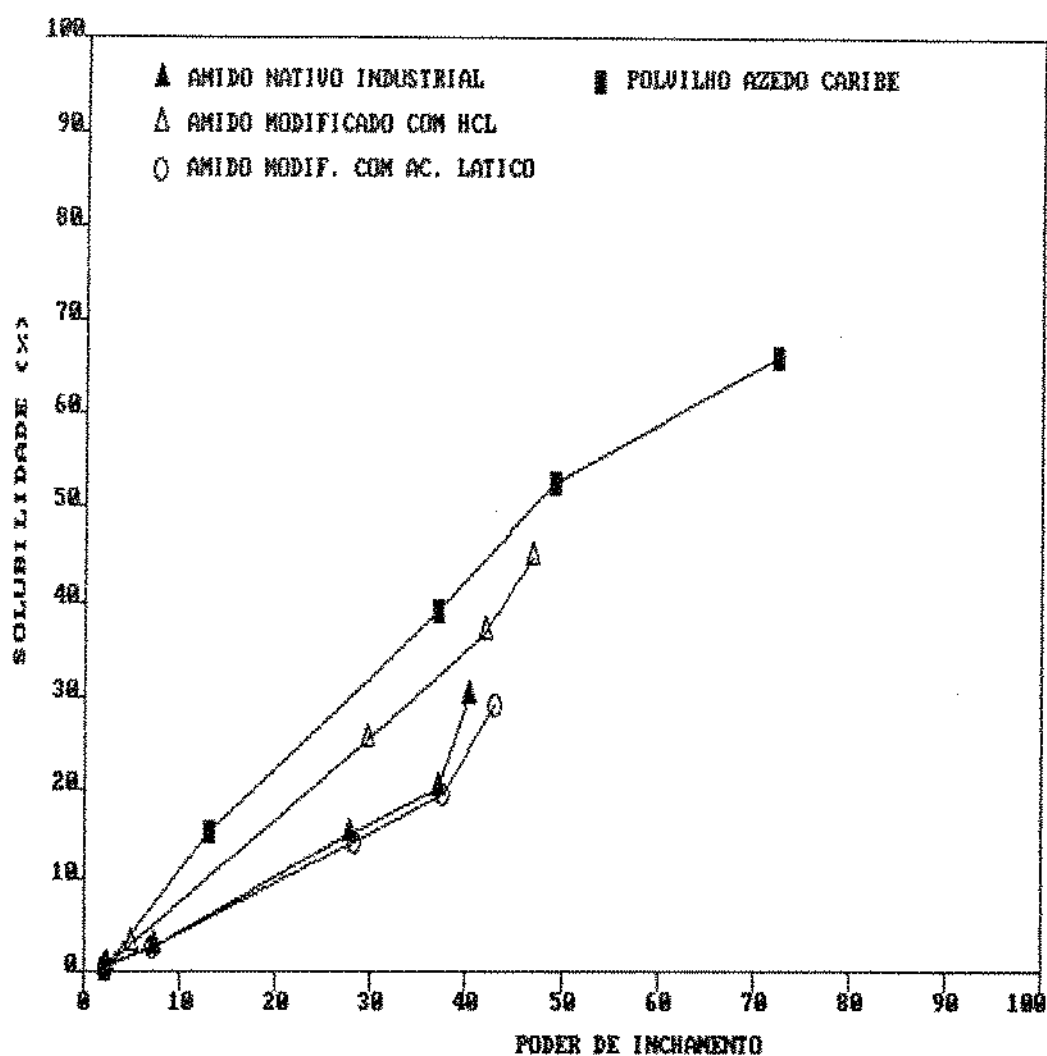


FIGURA 24. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS E SECOS EM ESTUFA: CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS, LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS

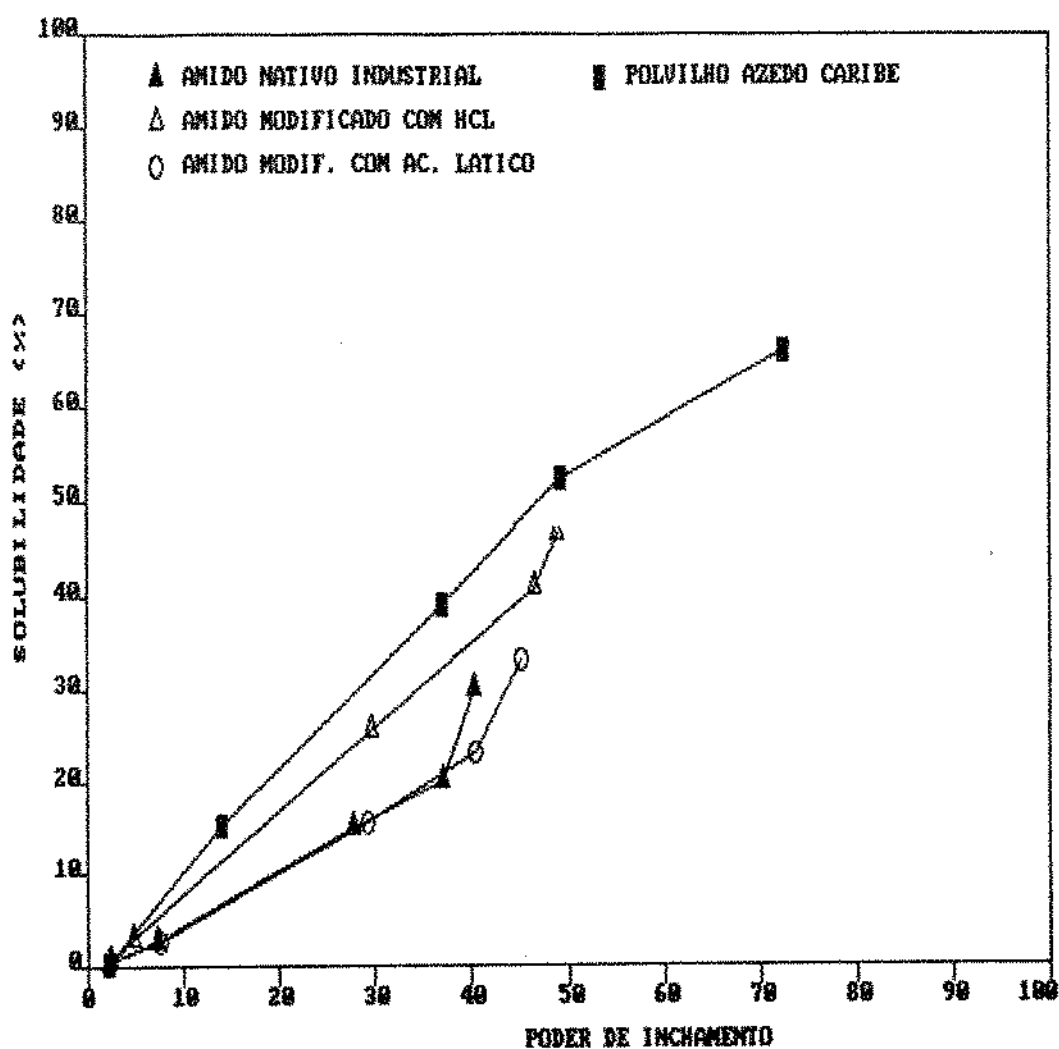


FIGURA 25. PODER DE INCHAMENTO VERSUS SOLUBILIDADE DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS E SECOS AO SOL: CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS, LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS

4.3.3 - PROPRIEDADE DE PASTA

As curvas viscoamilográficas do amido nativo e do amido modificado HCL 0.3N-2h seco ao sol ou em estufa são apresentadas na figura 26. O amido tratado com ácido clorídrico mostrou, em relação ao amido nativo, uma diminuição marcante no pico de viscosidade máxima e nos valores de viscosidade ao longo da curva viscoamilográfica. Porém, independentemente do tipo de secagem, as temperaturas de pasta e de viscosidade máxima desses amidos modificados foram iguais as do amido de mandioca nativo (tabela 14).

As figuras 27, 28 e 29 mostram, respectivamente, os viscoamilogramas dos amidos modificados A 2.0%-60min, L 2.0%-10min e A-L 0.3%-10min. Foi observado que, independente do tipo de secagem, esses amidos modificados com ácidos orgânicos apresentaram, em relação ao amido nativo, ligeira queda do pico de viscosidade máxima, pequeno aumento das temperaturas de pico e das viscosidades a temperatura de 95°C e diminuição do poder de retrogração. No entanto, os amidos modificados apresentaram valores de viscosidade maiores que os dos polvilhos azedos ao longo das curvas viscoamilográficas. O amido modificado L 2.0%-10min foi o que apresentou, em relação aos outros dois amidos modificados, os maiores decréscimos, do pico de viscosidade máxima, de cerca 95 U.A. e das viscosidades durante o cozimento e resfriamento a temperatura de 30°C (tabela 14). Esse comportamento pode ser devido à maior força ácida do ácido láctico e à continuação da hidrólise até a secagem do amido.

Os amidos modificados A 2.0%-60min, L 2.0%-10min e A-L 0.3%-10min apresentaram, em relação ao amido de mandioca

TABELA 14. PARÂMETROS VISCOAMILOGRÁFICOS* DE AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS

		TEMP. INICIAL PASTA °C	TEMP. de PICO °C	VISC. MAX. U. A.	VISC. a 95°C INICIO-FINAL U. A.	VISC. a 30°C U. A.
AMIDO NATIVO		63.0	71.3	885	330 240	700
HCL	■	62.8	71.0	360	130 90	210
0.3N-2H	▨	62.8	71.0	330	130 90	215
AC. ACÉTICO	■	62.0	73.0	860	410 280	580
2.0%-60 MIN	▨	62.0	74.0	830	400 270	495
AC. LÁTICO	■	62.8	73.5	795	350 220	425
2.0%-10 MIN	▨	62.8	73.5	790	370 205	390
AC.	■	62.8	73.0	825	395 275	560
ACÉTICO-LÁTICO (1:1)	▨	62.8	73.5	840	410 275	510
0.3%-10MIN						

* Concentração da dispersão de amido, 6.2% p/v

■ amido seco em estufa a 40-45°C

▨ amido seco ao sol

U. A. = Unidades Amilográficas

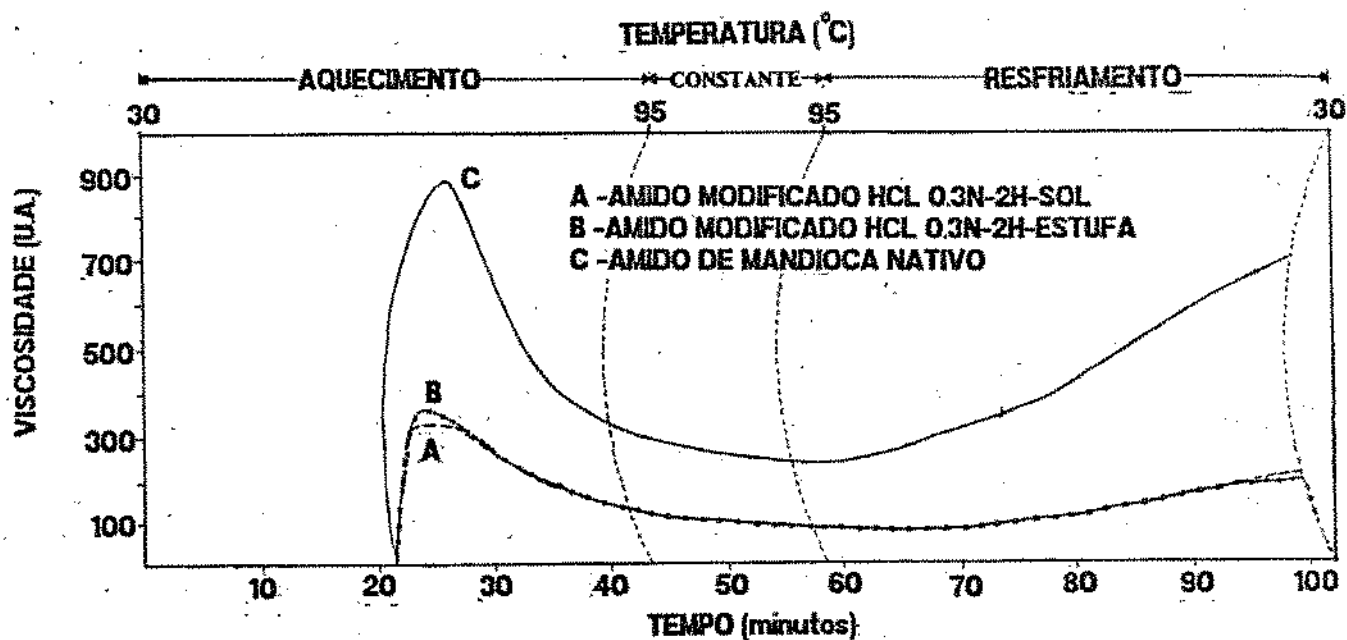


FIGURA 26. CURVAS VISCOAMILGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS HCL 0.3N POR 2 HORAS SECO AO SOL OU EM ESTUFA

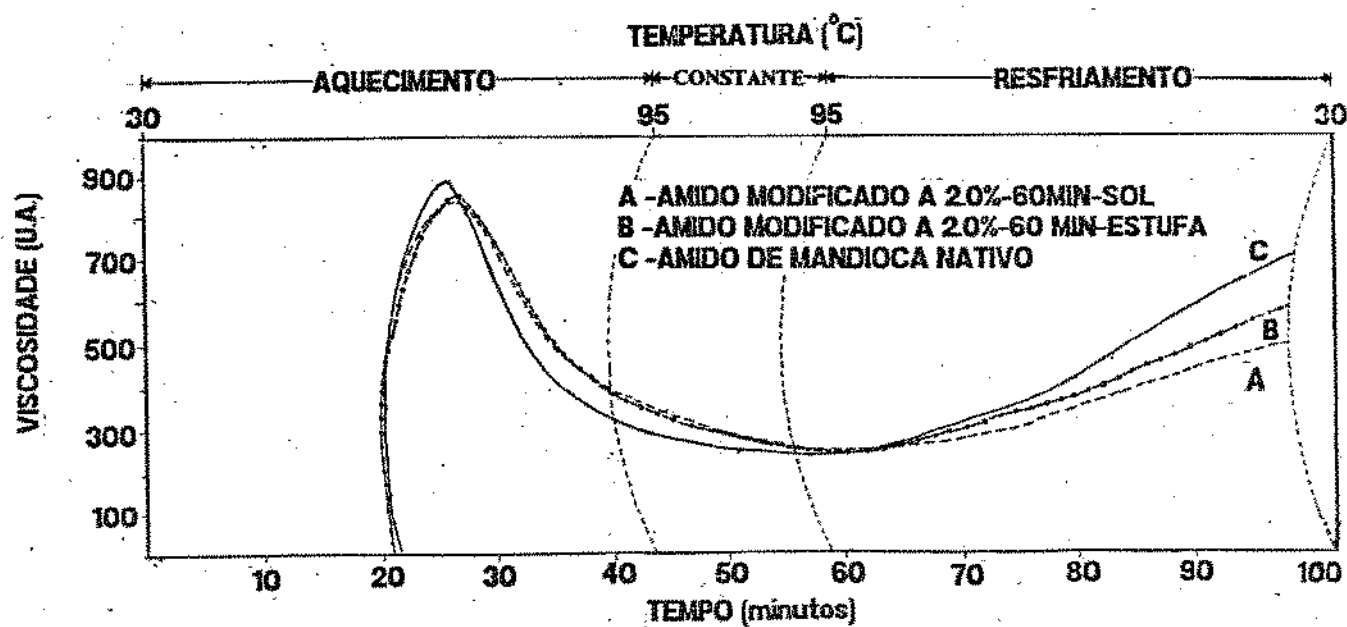


FIGURA 27. CURVAS VISCOAMILGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS SECO AO SOL OU EM ESTUFA.

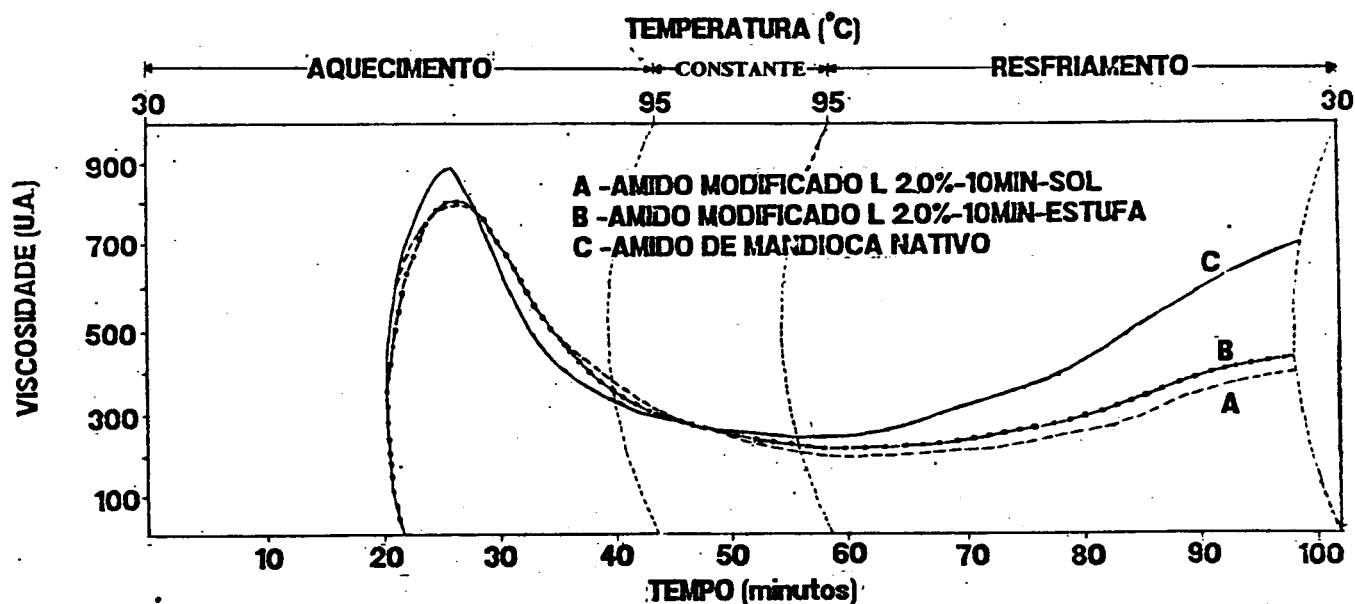


FIGURA 28. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM ÁCIDO LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS SECO AO SOL OU EM ESTUFA

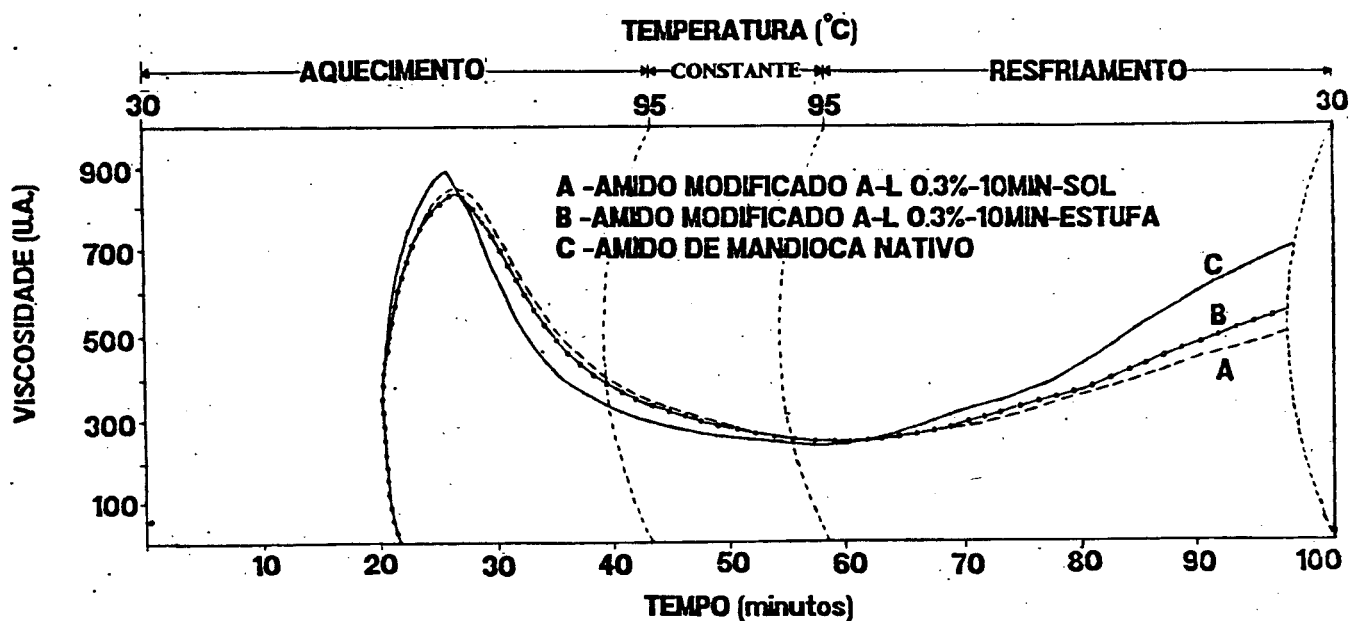


FIGURA 29. CURVAS VISCOAMILOGRÁFICAS (6.2% p/v) DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO E DOS AMIDOS MODIFICADOS COM A MISTURA (1:1) DOS ÁCIDOS ACÉTICO-LÁTICO 0.3% POR 10 MINUTOS SECO AO SOL OU EM ESTUFA

nativo, menores quedas da viscosidade após atingirem o pico máximo e maiores valores de viscosidades ao ser alcançada a temperatura constante de 95°C (figuras 27, 28 e 29). Esses resultados indicaram que os tratamentos ácidos tiveram efeito estabilizante na viscosidade dos amidos modificados no ciclo de aquecimento, o que foi quantitativamente determinado pela relação entre a viscosidade ao se atingir a temperatura de 95°C (Q) e a viscosidade máxima (P). O amido nativo apresentou valor de relação Q/P de 0.37, enquanto que os amidos A 2.0%-60min, L 2.0%-10min e A-L 0.3%-10min, secos ao sol, tiveram valores de 0.47, 0.48 e 0.49, respectivamente.

Segundo SHILDNECK & SMITH (1967), os amidos modificados por ácidos apresentam uma maior relação entre as viscosidade de pasta frio e a quente (F/Q), em relação ao amido nativo. O contrário foi determinado no presente trabalho, visto que os amidos modificados de mandioca designados HCL 0.3N-2h, A 2.0%-60min, L-2.0%-10min e A-L 0.3%-10min, secos ao sol apresentaram valores de relação (F/Q) respectivamente de 1.24, 1.05 e 1.24, que foram menores que a do amido nativo (2.12), porém maiores que aos dos polvilhos azedos Caribé (0.79) e Cruzeiro do Sul (0.80).

Em relação ao tipo de secagem os amidos modificados com ácidos orgânicos secos ao sol mostraram poder de retrogradação ligeiramente menor que os secos em estufa (figuras 27, 28, 29).

4.3.4 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIÓ-X

Os difractogramas de raio-x do amido de mandioca modificado com ácido acético 2.0% por período de 60 minutos (A 2.0%-60min), ácido láctico 2.0% por período de 10 minutos (L 2.0%-10min) e a

mistura (1:1) dos ácidos acético-lático 0.3% por período de 10 minutos (A-L 0.3%-10min) secos ao sol ou em estufa e dos amidos nativos de mandioca e de milho são apresentados na figura 30.

Para o mesmo tratamento, não foram observadas diferenças entre os difractogramas do amido seco ao sol ou em estufa. Porém, quando os difractogramas dos amidos modificados foram comparados com o do amido de mandioca nativo observou-se que, independentemente do tipo de secagem, a modificação causou aumento da intensidade do pico a $18^{\circ}(2\theta)$, mudando o difractograma do tipo C para o A. Esta mudança foi fácil de ser observada pela comparação dos difractogramas dos amidos modificados (curvas C até H) com o do amido de milho (curva A), representativo do tipo A. Observou-se também que os difractogramas dos amidos modificados com ácidos orgânicos apresentaram pico a $17^{\circ}(2\theta)$ de menor intensidade em relação ao amido de mandioca nativo, indicando que a modificação causou diminuição da cristalinidade aparente do grânulo, em relação ao amido nativo.

Segundo SAIR (1964), o difractograma do amido de batata foi mudado do tipo B para o A quando o mesmo foi submetido ao aquecimento a 100°C , a umidade reduzida de 18 a 27% por 16 horas. LORENZ & KULP (1982, 1983) submetendo amidos de mandioca, araruta e batata a tratamento similar observaram mudanças do difractograma dos amidos de mandioca e araruta, do tipo C para o A, e no amido de batata, do tipo B para o C. As mudanças nos tipos de difractogramas foram acompanhadas pela diminuição no grau de cristalinidade, a julgar pela menor intensidade dos picos, em relação aos difractogramas dos respectivos amidos nativos. Segundo esses autores, as mudanças provocadas pelo aquecimento a umidade reduzida foram de natureza física.

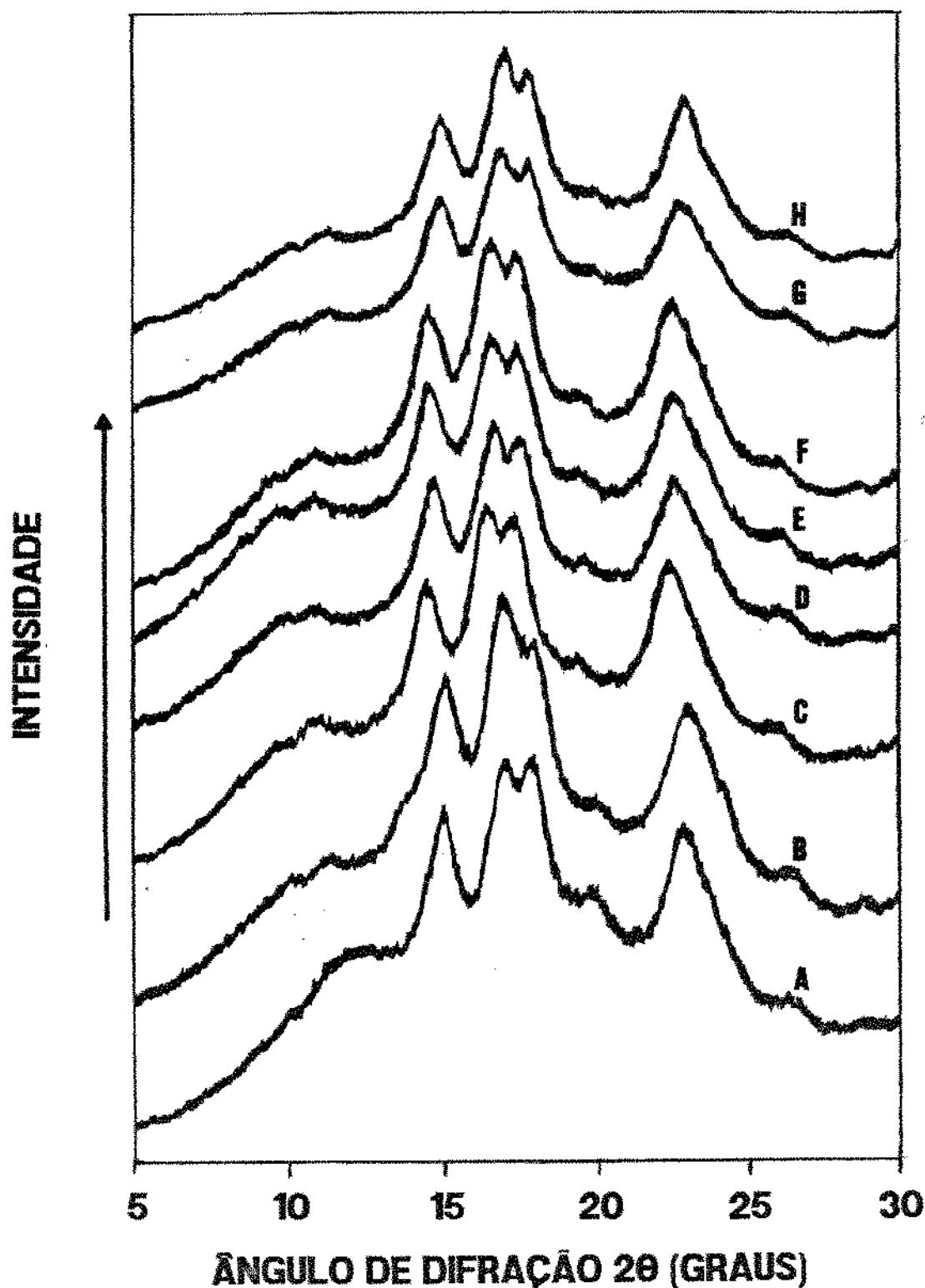


FIGURA 30. DIFRACTOGRAMAS DE RAIÓ-X DOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO (A) E DE MANDIOCA (B) E DOS AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS POR ÁCIDOS: ÁCÉTICO 2.0%-60-MINUTOS SECO EM ESTUFA (C) E AO SOL (D); LÁTICO 2.0%-10-MINUTOS SECO EM ESTUFA (E) E AO SOL (F); ACÉTICO-LÁTICO (1:1) 0.3%-10-MINUTOS SECO EM ESTUFA (G) E AO SOL (H)

Segundo BANKS & GREENWOOD (1975), o aquecimento a umidade reduzida causou a desidratação do grânulo do amido de batata, provocando a mudança do difractograma, do tipo B para o A e a converção da fração de amilose amorfa à forma helicoidal. Com o mesmo tratamento, os amidos de cereais não sofreram mudanças no tipo de cristalinidade, sugerindo que a estrutura tipo A é a mais estável (SARKO & WU, 1978).

Segundo GIDLEY, citado por BILIADERIS (1991), estudos com oligossacarídeos de baixo peso molecular sugeriram que a estrutura cristalina tipo A é termodinamicamente mais estável, concordando com SARKO & WU (1978), enquanto que a estrutura tipo B favorece cineticamente ao polimorfismo.

Estudos sobre o efeito de álcoois e ácidos orgânicos na formação cristalina da amilodextrina de batata (HIZUKURI et alii, 1980), indicaram que houve mudança progressiva da estrutura, do tipo B para o A, quando a amilodextrina foi cristalizada em meios aquosos que continham álcoois ou ácidos.

Considerando-se que a estrutura tipo C do amido de mandioca nativo é uma mistura dos tipo A e B, é provável que, segundo os trabalhos acima citados, a modificação do amido com ácidos orgânicos em meio aquoso e/ou a secagem tenham propiciado a mudança para a estrutura A, termodinamicamente mais estável. No entanto, esse fenômeno não ocorreu com os polvilho azedos, apesar de serem produzidos quantidades consideráveis de ácidos orgânicos na fermentação. Porém, como o processo tradicional de fermentação do amido usado na produção de polvilho azedo ocorre ao longo de 20 a 30 dias, é possível que a ação conjunta de enzimas e ácidos orgânicos (a ação enzimática facilitando a penetração dos ácidos) provoque modificações diferentes na estrutura do grânulo, em

relação àquelas obtidas nos tratamentos ácidos estabelecidos neste estudo.

A propriedade de expansão dos amidos modificados com ácidos orgânicos, secos ao sol, não foi relacionada com a mudança do difractograma de tipo C para o A, visto que os amidos modificados secos em estufa apresentaram também difractogramas tipo A.

4.3.5 - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia ótica simples não revelou diferenças entre os grânulos dos amidos modificados e o amido nativo (figuras 31 e 32). No entanto, através de microscopia eletrônica de varredura, foram observados, nas amostras dos amidos modificados com ácidos orgânicos, alguns grânulos (menos de 1%) com superfície rugosa e levemente erodida (figuras 33). Os grânulos do amido nativo mostraram superfície lisa, enquanto os polvilhos azedos apresentaram alguns grânulos com pequenos furos (figura 14). Não foi observada diferença entre os amidos modificados seco ao sol ou em estufa (figura 33A).

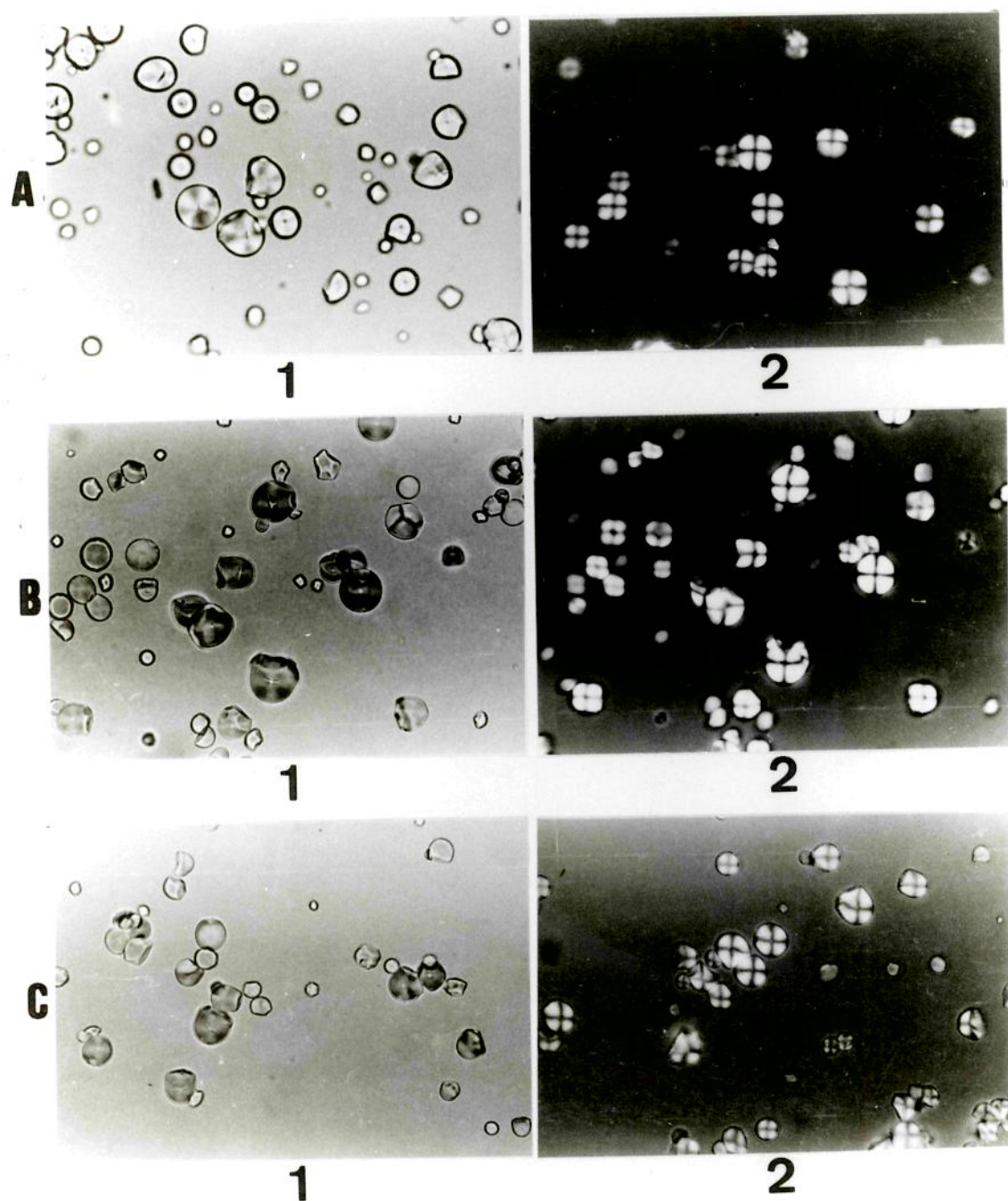


FIGURA 31. MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRÂNULOS DE AMIDOS DE MANDIOCA MODIFICADOS COM: ÁCIDO CLORÍDRICO 0.3N POR 2 HORAS SECO EM ESTUFA (A), ÁCIDO ACÉTICO 2.0% POR 60 MINUTOS SECO EM ESTUFA (B) E SECO AO SOL (C)

1 = Luz normal, 2= Luz polarizada

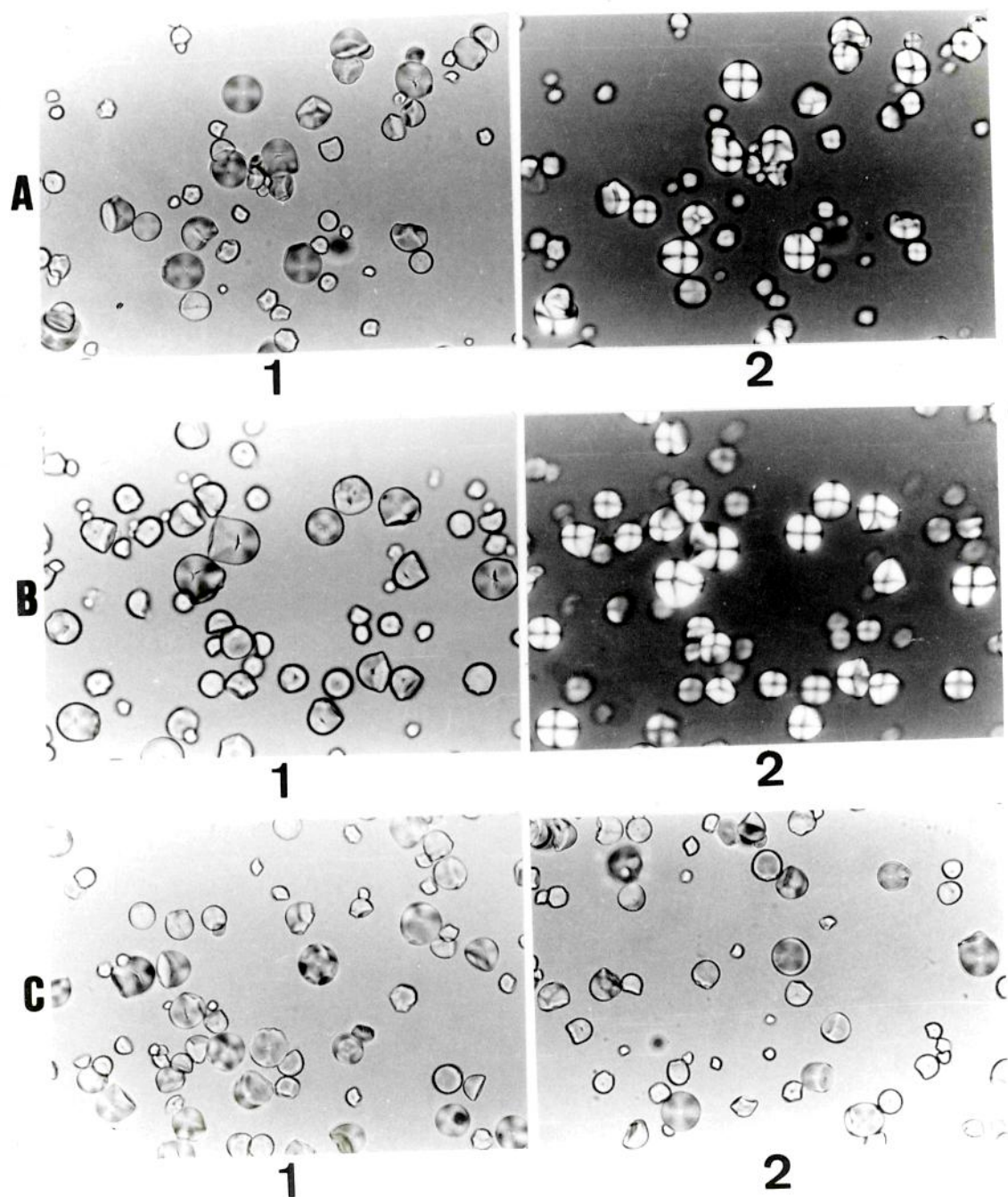


FIGURA 32. MICROGRAFIAS ÓTICAS (400X) DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADOS COM: ÁCIDO LÁTICO 2.0% POR 10 MINUTOS, MISTURA (1:1) DOS ÁCIDOS ACÉTICO-LÁTICO 0.3% POR 10 MINUTOS

A1 e A2: ac. láctico 2.0%-10-minutos seco em estufa, luz normal e polarizada, respectivamente.

B1 e B2: ac. láctico 2.0%-10-minutos seco ao sol, luz normal e polarizada, respectivamente.

C1 e C2: ac. acético-lático 0.3%-10 minutos, seco em estufa e ao sol respectivamente. Luz normal.

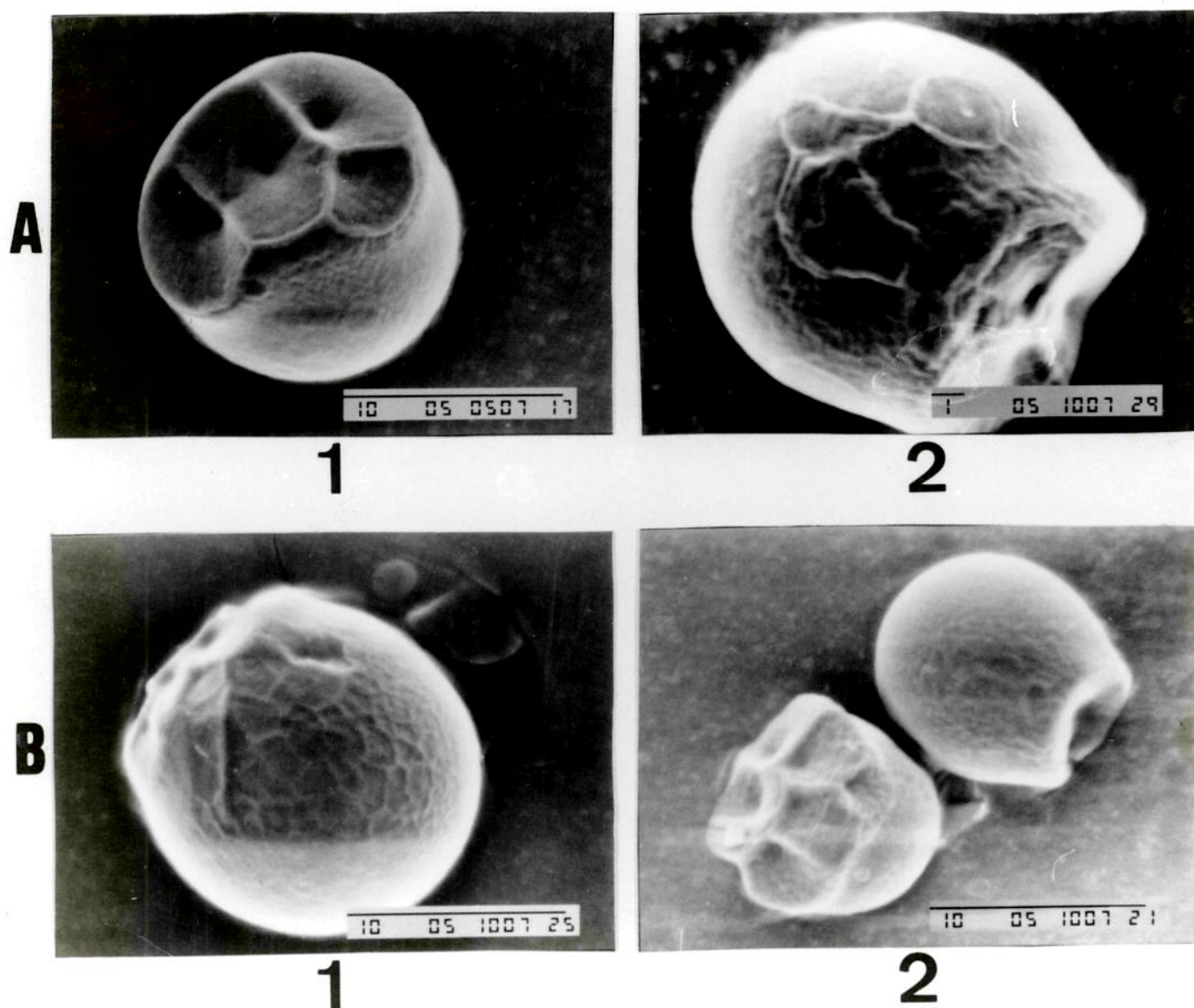


FIGURA 33. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DE GRÂNULOS DE AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

A1: ac. acético 2.0%-60-minutos, seco ao sol (5000x).

A2: ac. acético-lático 0.3%-10-minutos, seco ao sol (7500x).

B1 e B2: ac. lático 2.0%-10-minutos seco em estufa (5000x) e ao sol (5000x), respectivamente.

4.4 - TRATAMENTO DOS AMIDOS DE ARARUTA, BATATA E MILHO COM ÁCIDO LÁTICO

Para estudar o comportamento dos amidos de araruta, batata, e milho com relação a propriedade de expansão, esses amidos foram tratados com ácido lático pelo período de uma hora e secos ao sol ou em estufa.

Os biscoitos elaborados com os amidos modificados de araruta, batata e milho, secos em estufa, não apresentaram expansão e tiveram volumes específicos de 2.77, 2.75 e $1.80\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente, os quais foram similares àqueles encontrados nos biscoito elaborados com os respectivos amidos nativos.

No entanto, os biscoitos feitos com amidos modificados de araruta e batata, secos ao sol, apresentaram formato arredondado e estrutura alveolar interna. O volume específico do biscoito de araruta foi de $7.29\text{cm}^3/\text{g}$, similar ao do biscoito elaborado com amido de mandioca modificado, sob idênticas condições (L 2.0%-60min-sol , $7.28\text{cm}^3/\text{g}$), porém superior ao do amido de batata ($4.66\text{cm}^3/\text{g}$). Os biscoitos de araruta e batata foram, respectivamente, menos crocantes e com crosta mais dura, em relação àquele feito com o amido de mandioca modificado (L 2.0%-60min-sol). O amido modificado de milho seco ao sol apresentou biscoito de formato chato, sem expansão e volume específico de $1.72\text{cm}^3/\text{g}$.

A propriedade de expansão similar apresentada pelos amidos modificados de araruta e de mandioca, ambos amidos extraídos de raízes, pode estar relacionada com as suas propriedades físico-químicas. Esses amidos apresentaram difractogramas do tipo C (LORENZ & KULP, 1982; ZOBEL, 1988b) e comportamento de

pasta similar no viscoamilógrafo Brabender (CIACCO & D'APPOLONIA, 1976). Além disso, quando submetidos ao tratamento de aquecimento a umidade reduzida (100°C, 18-27% de umidade, 16h), ambos amidos foram mudados para o difractograma tipo A (LORENZ & KULP, 1982).

IV - CONCLUSÕES

1 - A propriedade de expansão do polvilho azedo foi afetada pela extensão da degradação do amido no processo fermentativo. O polvilho azedo Cruzeiro do Sul produziu biscoito de menor volume específico que o Caribé apresentando menores valores de viscosidade intrínseca e de pasta, maiores valores de solubilidade e de poder de inchamento e aumento na intensidade dos picos do difractograma de raio-x, fenômenos que estão relacionados com uma maior degradação do amido devido, provavelmente, a um período de fermentação mais prolongado.

2 - Através da microscopia eletrônica de varredura foi observado em alguns grânulos (menos de 1%) dos polvilhos azedos a presença de pequenos furos bem definidos e característicos de ataque enzimático, provavelmente de α -amilase, durante a fermentação.

3 - Independentemente do tipo de secagem utilizado, estufa ou sol, os amidos de mandioca HCL-modificados apresentaram propriedade de expansão muito pobre, segundo o teste de biscoito.

4 - O amido de mandioca apresentou a propriedade de expansão quando foi modificado com ácidos orgânicos e sua secagem foi feita ao sol. Os amidos tratados com ácidos orgânicos secos em estufa mostraram propriedade de expansão muito pobre, segundo o teste de biscoito. Este resultado indicou que durante a secagem ao sol ocorreram mudanças no amido modificado que favoreceram à propriedade de expansão, a qual é provavelmente induzida pela

radiação solar. A importância da exposição solar foi constatada quando o amido de mandioca modificado com ácido láctico, seco em estufa, passou a apresentar a propriedade de expansão após sua reumidificação e secagem ao sol. As mudanças que favoreceram a propriedade de expansão do amido e que ocorreram durante a secagem solar foram irreversíveis, presumivelmente de natureza química, visto que o amido modificado com ácidos orgânicos e o polvilho azedo não perderam essa propriedade, quando foram submetidos a reumidificação e secagem em estufa.

5 - A análise de variância do volume dos biscoitos elaborados com amido de mandioca modificado com ácidos orgânicos indicou que os fatores tipo de ácido, concentração do ácido, tempo de hidrólise e as interações, tipo de ácido-concentração, tipo de ácido-tempo de hidrólise e tipo ácido-concentração-tempo de hidrólise exerceram efeitos significativos no volume do biscoito.

6 - Considerando-se apenas o tipo de ácido, os biscoitos feitos com amido de mandioca modificado com ácido láctico apresentaram o maior volume específico médio. Ao contrário, os biscoitos elaborados com os amidos modificados com os ácidos acético, propiônico e a mistura acético-propiônico mostraram os menores volumes específicos médios. Quando o ácido láctico foi adicionado àqueles, foi observado aumento dos volumes dos biscoitos e diminuição da variabilidade dos mesmos.

7 - O aumento de 0.3 para 2.0% na concentração dos ácidos láctico, acético, propiônico e da mistura láctico-propiônico provocou aumento significativo nos volumes específicos dos

biscoitos, enquanto que efeito contrário ocorreu com a mistura acético-lático.

8 - O aumento de 10 para 60 minutos no tempo de hidrólise do amido de mandioca com os ácidos acético, propiônico e a mistura acético-propiônico causou aumentos significativos nos volumes específicos dos biscoitos, enquanto que efeito contrário ocorreu nos tratamentos com ácido láctico e a mistura acético-lático.

9 - Para uma mesma condição de hidrólise, os amidos modificados com ácidos orgânicos secos em estufa ou ao sol apresentaram valores de temperatura de gelatinização, solubilidade e de poder de inchamento similares. No entanto, foi observado que os amidos secos ao sol apresentaram poder de retrogradação e valores de viscosidade intrínseca ligeiramente menores que os seco em estufa, porém, notadamente maiores que os dos polvilhos azedos.

10 - Através de microscopia eletrônica de varredura foi observado, em amostras de amidos de mandioca modificados com ácidos orgânicos, alguns grânulos (menos de 1% com superfície enrugada. Por essa técnica não foi observada diferença entre grânulos dos amidos modificados secos em estufa ou ao sol.

11 - O tratamento do amido de mandioca nativo com ácidos orgânicos, independentemente do tipo de secagem, causou mudança do difractograma tipo C para o A.

12 - Os amidos de araruta e batata tratados com ácido láctico 2.0% por 60 minutos e secos ao sol apresentaram a propriedade de expansão, sendo que, os volumes específicos dos biscoitos elaborados com os amidos de araruta e mandioca (modificados nas mesmas condições) foram similares.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Aproved methods of the american association of cereal chemists. 7^a ed. St. Paul, Minnesota, 1976. v. 1 e 2.
- ALI, S.Z.; KEMPF, D. On the degradacion of potato starch during acid modification and hypochlarite oxidation. Starch/Stärke 38(3): 83-86, 1986.
- BANKS W. & GREENWOOD, C.T. Starch and its components. Edinburgh, Ed. Edinburgh University Press, 1975. 341p.
- BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch wiht Food. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology 69: 60-78, 1991.
- BROMELIUS Mandioca "for ever", carimã e polvilho azedo. Chacaras e Quintaes 62(4): 440-441, 1940.
- BULEÓN, A.; BIZOT, H.; DELAGE, M.M.; PONTOIRE, B. Comparison of x-ray difraction patters and sorption properties of the hydrolysed starches of potato, winkled an smooth pea, broad bean and wheat. Carbohydrate Polymers 7(6): 461-482, 1987.
- CAMARGO, C.; COLONNA, P.; BULEÓN, A.; RICHARD-MOLARD, D. Functio_nal properties of sour cassava (*Manihot utilíssima*) starch: polvilho azedo. Journal of Science Food and Agriculture 45(3): 273-269, 1988.

- CÁRDENAS, O.S.; BUCKLE, T.S. Sour cassava starch production: a preliminary study. Journal of Food Science 45(6): 1509-1512, 1528; 1980.
- 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.
- 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 17(3): 287-295, 1983a.
- CEREDA, M.P. Avaliação da qualidade de duas amostras de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos 17(3): 305-320, 1983b.
- CEREDA, M.P. Avaliação da qualidade da fécula fermentada comercial (polvilho azedo). I. Características viscográficas de absorção de água. Revista Brasileira de Mandioca 8(2): 7-13, 1985.
- CEREDA, M.P. Tecnologia e qualidade do polvilho azedo. Informe Agropecuário 13(145): 63-68, 1987.

- CEREDA, M.P.; BONASSI, A.J. Avaliação da qualidade da fécula fermentada comercial de mandioca (polvilho azedo). III. Ácidos orgânicos e absorção de água. Revista Brasileira de Mandioca 3(2): 21-30, 1985.
- 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.
- CIACCO, C.F. & D'APPOLONIA, B.L. Characterization of starches from various tubers and their use in bread-baking. Cereal Chemistry 54(5): 1096-1107, 1978.
- COLONNA, P.; BULEÓN, A.; MERCIER, C. Pisium satyrum and vicia faba carbohydrates: structure studies of straches. Journal of Food Science 46(1): 88-93, 1981.
- FIGUEIREDO, A.P. Sobre a industria da mandioca (amidon, gomma ou polvilho). Chacaras e Quintaes 53(1): 99-103, 1936.
- FIGUEROA, C. & ESCOBAR, A. Estudio de la Fermentación del Almidón Agrio de Yuca. Cali, 1990. 15p. Relatório - Facultad de Ciencias - Universidad del Valle.
- 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) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N. & PASCHALL, E.F., Starch: chemistry and technology. London, Academic Press Inc., 1984. cap. 7, p. 183-247.
- GALLANT, D.I.; BEWA, H.; BUY, Q.H.; BOUCHET, B.; SZYLIT, O.; SEALY, L. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. Starch/Stärke 34(8): 255-262, 1982.
- GREENWOOD, C.T. Starch. In: POMERANZ Advances in cereal science and technology. St. Paul, Minnesota, American Association of Cereal Chemistry Incorporated, 1976. cap. 3, p. 119-157.
- HOSENEY, R.C.; ZELEZNAK, K.J.; MANHATTEN, D.A. A note on the gelatinization of starch. Starch/Stärke 38(12): 407-409, 1986.
- KAMER, J.H.V. & VAN GINKEL, L.I. Rapid determination of crude fiber in cereals. Cereal Chemistry 29(4): 239-251, 1952.
- KASSENBECK, V.P. Beitrag zur kenntnis der verteilung von amylose und amylopektin in stärkekörnern. Starch/Stärke 30(2): 40-46, 1978.
- KERR, R.H. Manufacture of modified corn starches. In: KERR, R.H., Chemistry and industry starch. New York, Academic Press Inc., 1950. cap 3, p. 76-85.

KULP, K. & LORENZ, K. Heat-moisture treatment of starches. I.

Physico-chemical properties. Cereal Chemistry 58(1): 46-48;
1981.

LANSKY, S.; KOOI, M.; SCHOCH, T.I. Properties of the fractions and
linear subfractions from various starches. Journal the Ameri-
can Chemical Society 71(12): 4066-1075, 1949.

LEACH, H.W. Determination of intrinsic viscosity of starches.
Cereal Chemistry 40(6): 593-600, 1963.

LEACH, H.W. Gelatinization of Starch. In: WHISTLER, L. &
PASCHALL, E.F., Starch: Chemistry and Tecnology. vol. 1
Fundamental Aspect. New York, Academic Press Inc., 1965.
cap. 7, p. 289-307.

LEACH, H.W.; McCOWEN L.D.; SCHOCH, T.I. Structure of the starch
granule. I. Swelling and solubility patterns of various star
Starches. Cereal Chemistry 36(6): 534-544, 1959.

LIMA, U.A. Beneficiamento e Industrialização da Mandioca. São
Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia
do Estado de São Paulo, 1982. 42p.

LINEBACK, D.R. The starch granule: organization and properties.
Bakers Digest 58(2): 16-21, 1984.

- LORENTZ, K. & KULP, K. Cereal and root starch modification by heat moisture treatment. I. Physico-chemical properties. Starch/Stärke 34(2): 50-54, 1982.
- LORENTZ, K. & KULP, K. Physico-chemical properties of deffated heat-moisture treated starches. Starch/Stärke 35(4): 123-129, 1983.
- LYNE, F.A. Chemical analyses of raw and modified starches In: RADLEY, J.A., Examination and Analysis of Starches and Products. London, Applied Science Publishers Ltd., 1976. cap. 5 p. 133-166.
- MA, WU-PO & ROBYT, J.F. Preparation and characterization of soluble starch having different molecular sizes and composition by acid hidrolysis in different alcohols. Carbohydrate Research 166(2): 283-297, 1987.
- MARCHANT, J.L. & BLANSHARD, J.M.V. Studies of dynamics of the gelatinization of starch granules employing a small angle light scattering system. Starch/Stärke 30(8): 257-264, 1978.
- MAZURS, E.G.; SCHOCH, T.I.; KITE, F.E. Grafical analysis of the brabender viscosity curves of various starches. Chereal Chemistry 34(3): 141-152, 1957.
- McCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. Journal of the American Chemistry Society 65(6): 1154-1159, 1943.

McMASTERS, M.M. Microscopic techniques for determining starch granule. In: WHISTLER, R.L., Methods in Carbohydrates Chemistry IV. Starch. New York and London, Academic Press., 1964. p. 233-240.

MUSSULMAN, W.C. & WAGONER, J.A. Electron microscopy of unmodified and acid-modified corn starch. Cereal Chemistry 45(2): 162-171, 1968.

NAKAMURA, J.M. Contribuição ao estudo da fécula de mandioca fermentada. Campinas, 1975. 79p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

NAKAMURA, J.M. & PARK, Y.K. Some physico-chemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). Starch/Stärke 27(9): 295-297, 1975.

NGABA, P.R. & LEE, I.S. Fermentation of cassava. Journal Food Science 44(5): 1570-1571, 1979.

OKAFOR, N.; IJIOMA, B.; OYOLU, C. Studies on the microbiology of cassava retting for foo-foo production. Journal of Applied Bacteriology 56(1): 1-13, 1984.

RADLEY, J.A. Manufacture of modified starches. In: RADLEY, J.A. Starch Production Technology. London, Applied Science Publishers Ltd. 1976. cap. 20, p. 449-457.

RAMIREZ-ASQUIERI, E. Efeito da fermentação nas características da fécula de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) de três cultivares colhidas em diferentes épocas. Lavras, 1990. 105p. Tese (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.

REGEZ, P.F.; ZORZI, N.; NGOY, K.; BALIMANDAWA, M. Evaluation de l'importance de quelques souches de *Lactobacillus* sp. pour l'acidification de différents aliments à bases de mandioc. Lebensm-wiss. u-Techhol 21(5): 288-293, 1988.

ROBIN, J.P.; MERCIER, R.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment. Cereal Chemistry 51(3): 389-406, 1974.

ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; DUPRAT, F.; CHARBONNIÈRE, R.; GUILBOT, A. Amidons de céréales, en particulier de maïs cireux. Starch/Stärke 27(2): 36-45, 1975.

ROHWER, R.G.; KLEM, B. Acid modified starch: production and uses. In: WHYSTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F., Starch: Chemistry and technology. London, Academic Press, Inc., 1984. cap. 17, p. 529-541.

ROSENTHAL, F.R.T. & NAKAMURA, T. Industrialização do Amido de Mandioca. 2 Estudo do Pará. Rio de Janeiro. Ministério da Indústria e do Comércio. Instituto Nacional de Tecnologias, 1973. 113p.

- ROSENTHAL, F.R.T. Industrialização do Amido de Mandioca. Variedades do Estado de Minas Gerais. Rio de Janeiro. Ministério da Indústria e do Comércio. Instituto Nacional de Tecnologia, 1973. 53p.
- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T.; ESPINDOLA, A.M.C.; JOCHMEK, M.R. Structure of starch granules. Part 3. Some considerations on leguminosae and tuberosae. Starch/Stärke 26(2): 50-55, 1974.
- SAIR, L. Heat-moisture treatment of starches. In: WHISTLER, R.L., Methods in Carbohydrates Chemistry. IV Starch. New York and London, Academic Press, 1964. p. 283-285.
- SARKO, A. & WU, H.C.H. The crystal structures of A-B and C-poly-lymorphs of amylose and starch. Starch/Stärke 30(3): 73-79, 1978.
- SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legumes starches. Cereal Chemistry 45(6): 564-573, 1968.
- SHILDNECK, P & SMITH, C.E. Production and uses of acid-modified starch. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL E.F., Starch: Chemistry and technology II Industrial Aspects. New York, Academic Press, 1967. cap.9, p. 217-235.
- SILVEIRA A.H. Polvilho. Boletim de Agricultura, Belo Horizonte, 5:(1-2): 99-103, 1938.

SING, V. & ALI, Z. Comparative acid modification of various starches. Starch/Stärke 38(11): 402-405, 1987.

SONI, P.L.; SHARMA, H.W.; DOBHAL, N.P.; BISEN, S.S.; SRIVASTAVA, H.C.; GHARIA, M.M. The starches of *Dioscorea ballophylla* and *Amorphophallus campanulatus*. Comparasion whith tapioca starch. Starch/Stärke 37(1): 6-9, 1985.

SMALL, J.C. A Method for the preparation of soluble starch. Journal of the American Chemical Society 41(1): 113-120, 1919.

SWINKELS, J.J.M. Sources of starch, it's chemistry and physics. In: VAN BEYNUM, G.M.A. & ROELS, I.A., Starch conversion technology New York, Marcel Dekker Inc., 1985a. cap. 2, p.15-46.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. Starch/Stärke 37(1): 1-5, 1985b.

VILELA, E.R. & FERREIRA, M.E. Tecnologia de produção e utilização do amido de mandioca. Informe Agropecuário 13(145): 69-74, 1987.

WATANABE, T. & FRENCH, D. Structure features of *Naegeli amylo-dextrin* as indicated by enzymic degradation. Carbohydrate Research 84(1): 115-123, 1980.

WATSON, S.A. Determination of starch gelatinization temperature.

In: WHISTLER, R.L., Method in Carbohydrate Chemistry. IV.

Starch. London, Academic Press Inc., 1964. p. 240-262.

ZAMITH, R. Emprego industrial da mandioca. Boletim de Agricultura, São Paulo, 12(1) 279-281, 1911.

ZOBEL, H.F. X-ray analysis of starch granules. In: WHISTLER,

R.L., Methods in carbohydrates chemistry. Starch. New York

and London, Academic Press, 1964. p. 109-143.

ZOBEL, H.F. Gelatinization of starch and mechanical properties of

starch partes. In: WHISTLER, R.L.; SEMILLER, J.N. & PASCHALL,

E.F., Starch: Chemistry and Technology. London, Academic Press

Inc., 1984. cap. 9, p. 285-309.

ZOBEL, H.F. Molecular to granules: a comprehensive starch review

Starch/Stärke 40(2): 44-50, 1988a.

ZOBEL, H.F. Starch crystal transformations and their industrial

importance. Starch/Stärke 40(1): 1-7, 1988b.