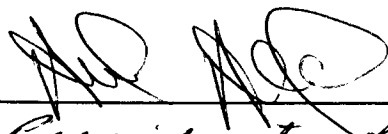


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maria Victória Eiras Grossmann e aprovada pela Comissão Julgadora em 18.07.86.

Campinas, 18 de julho de 1986.



Presidente da Banca

EFEITO DA EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA
NA GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA,
VISANDO A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL

Maria Victória Eiras Grossmann
Química

08/86

Prof. Dr. Ahmed A. El-Dash
Orientador

Tese apresentada à FEA / UNICAMP, para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

U N I C A M P

A

Herbert

Alberto

Karin

Márcio

com muito carinho

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ahmed A. El-Dash, pela orienta
ção precisa, amizade e incentivo.

À FEA, através de sua Direção e Coordenadoria
de Pós-Graduação, pelas condições oferecidas para o desenvolvi
vimento da pesquisa.

À Universidade Estadual de Londrina, pela con
cessão do afastamento.

À CAPES-PICD, pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. José Ferreira de Carvalho, do
Deptº de Estatística da UNICAMP, pela valiosa colaboração no
tratamento estatístico dos dados.

À Prof.^a Débora de Queiroz Tavares, pela cola
boração nos trabalhos de microscopia.

Aos Professores do Dptº de Tecnologia de Alimen
tos: Yoon Kil Chang, Norma Mancilla Diaz, Cesar Ciacco e
Celina Camargo, pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Rubens Cruz, pela colaboração ao
ceder as instalações do laboratório do I.L.H.P.A. - UNESP, on
de foram realizados alguns experimentos.

À Lorenz Nacional Ind. Ltda., pelo forne
cimento da matéria-prima.

Aos amigos: Célia, Raúl, José, Marcelo, Yoon,
Lúcio, Franz, Eduardo, Marisa, Fernando, Reinaldo, Daniel,
Cristina, Valter, Júlio, Horácio, Ramón e Carlos, pelo apoio
constante e pelos bons momentos de convivência.

Aos funcionários da Secretaria e dos Laborató
rios de Tecnologia, pela colaboração.

À ABIA, pelo auxílio na impressão da tese.

A todos os que, direta ou indiretamente, con
tribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DAS FIGURAS	v
ÍNDICE DE QUADROS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
I - INTRODUÇÃO	01
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
A - A MANDIOCA - CONSIDERAÇÕES GERAIS	04
B - PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MANDIOCA	06
1 - Potencialidade da mandioca como matéria-prima	06
2 - O processo de fabricação de álcool de mandioca	08
C - A EXTRUSÃO DE AMIDO PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL	13
1 - O processo de extrusão	13
2 - Efeitos da extrusão sobre o amido	15
3 - Efeitos da extrusão na suscetibilidade enzimática	21
4 - Obtenção de etanol de amidos gelatinizados por ex- trusão	24
III - MATERIAL E MÉTODOS	29
A - MATERIAL	29
1 - Matéria-prima	29
2 - Reagentes	29

B - MÉTODOS

1 - Composição química da matéria-prima	29
a - Umidade	29
b - Amido	30
c - Proteína	30
d - Cinzas	30
e - Fibra	30
f - Gordura	30
2 - Extrusão do amido	31
a - Equipamento	31
b - Condicionamento das amostras	31
c - Determinação da velocidade da rosca do alimenta <u>dor</u>	32
d - Processamento	32
3 - Análise Estatística	33
a - Delineamento experimental	33
b - Análise dos resultados	35
4 - Propriedades físico-químicas dos produtos <u>extrusa</u> <u>dos</u>	39
a - Grau de gelatinização	39
b - Cinética da hidrólise enzimática	40
c - Viscosidade	40
d - Índice de absorção de água (IAA)	41
e - Índice de solubilidade em água	41
f - Açúcares redutores	42
g - Expansão	42
5 - Torque	42
6 - Energia	42

7 - Fermentação	43
a - Fermentação das amostras	43
b - Álcool produzido na fermentação	44
c - Eficiência da conversão de amido a etanol	44
8 - Microscopia	45
a - Microscopia estereoscópica	45
b - Microscopia eletrônica de varredura	45
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
A - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA	46
B - PROPRIEDADES GERAIS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS	46
1 - Grau de gelatinização	46
a - Suscetibilidade enzimática	46
b - Cinética enzimática	50
c - Microscopia eletrônica	52
2 - Viscosidade a frio	54
3 - Viscosidade a quente	60
4 - Viscosidade a frio após o cozimento	62
5 - Índice de absorção de água	67
6 - Índice de solubilidade em água	74
7 - Expansão	79
8 - Açúcares redutores	87
C - TORQUE	92
D - ENERGIA	100
E - FERNENTAÇÃO ALCÓOLICA	104

F - CONDIÇÕES OPERACIONAIS RECOMENDADAS PARA A EXTRUSÃO	108
V - CONCLUSÕES	112
VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	114
VII - BIBLIOGRAFIA	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma da produção de álcool de mandioca pelo método tradicional	09
Figura 2	- Desenho esquemático de um extrusor de rosca única	14
Figura 3	- Modificações nas propriedades funcionais de biopolímeros, usando a pressão na região anterior à matriz como "Índice de severidade do tratamento"	22
Figura 4	- Hidrólise do amido de mandioca com glucoamilase	51
Figura 5	- Micrografias do amido cru e de amostras extrusadas em diferentes condições experimentais	53
Figura 6	- Efeito do teor de umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a frio (25°C)	57
Figura 7	- Viscosidade Brabender do amido de mandioca cru e extrusado em diferentes condições experimentais	59
Figura 8	- Efeito do teor de umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a quente	63
Figura 9	- Efeito do teor de umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a frio após o cozimento	66
Figura 10	- Diagramas de superfície de resposta: efeito da umidade, temperatura e velocidade do parafuso no IAA	72
Figura 11	- Diagrama de superfície de resposta: efeito da umidade e temperatura no ISA	78
Figura 12	- Diagrama de superfície de resposta: efeito da umidade, temperatura e diâmetro da matriz na expansão do produto	84

Figura 13 - Efeito da umidade e temperatura no teor de açúcares redutores	91
Figura 14 - Diagramas de superfície de resposta: <u>tor</u> que, em função da umidade, temperatura e diâmetro da matriz, com 70 rpm	96
Figura 15 - Diagramas de superfície de resposta: <u>tor</u> que em função da umidade, temperatura e diâmetro da matriz, para 190 rpm	98
Figura 16 - Eficiência da fermentação do amido cru e de amido extrusado com diferentes teores de umidade (160°C, 130 rpm, matriz de 4 mm) ..	107
Figura 17 - Efeito da umidade da matéria-prima no <u>tor</u> que e na viscosidade a frio (25°C)	109

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1	- Produção mundial de mandioca, segundo os principais países, no período 1976-1983 ..	05
Quadro 2	- Rendimento em álcool das principais fontes de carboidratos, no Brasil	07
Quadro 3	- Método de cozimento e rendimento em álcool	26
Quadro 4	- Requerimentos de energia para vários métodos de cozimento	27
Quadro 5	- Variáveis e níveis de variação	34
Quadro 6	- Delineamento experimental central composto para quatro variáveis em cinco níveis (valores codificados)	36
Quadro 7	- Delineamento experimental central composto para as variáveis estudadas (valores reais)	37
Quadro 8	- Propriedades físico-químicas do amido de mandioca extrusado. Resultados experimentais	47
Quadro 9	- Análise de variância para y_1 - grau de gelatinização	49
Quadro 10	- Análise de variância para y_2 - viscosidade a frio	55
Quadro 11	- Análise de variância para y_3 - viscosidade a quente	61
Quadro 12	- Análise de variância para y_4 - viscosidade a frio após o cozimento	65
Quadro 13	- Análise de variância para y_5 - índice de absorção de água	68

Quadro 13-A - Análise de variância para y'_5 = índice de absorção de água. Modelo reajustado	69
Quadro 14 - Significância e contribuição das variáveis da extrusão para o IAA do amido de mandioca extrusado	70
Quadro 15 - Análise de variância para y_6 = índice de solubilidade em água	75
Quadro 15-A - Análise de variância para y'_6 = índice de solubilidade em água. Modelo reajustado ..	76
Quadro 16 - Análise de variância para y_7 = expansão ..	80
Quadro 16-A - Análise de variância para y'_7 = expansão. Modelo reajustado	81
Quadro 17 - Significância e contribuição das variáveis da extrusão para a expansão do produto ..	83
Quadro 18 - Níveis das variáveis da extrusão, expansão e textura dos produtos	86
Quadro 19 - Análise da variância para y_8 = açúcares reductores	88
Quadro 19-A - Análise de variância para y'_8 = açúcares reductores. Modelo reajustado	89
Quadro 20 - Valores do torque nos diferentes experimentos	93
Quadro 21 - Análise de variância para y_9 = torque	94
Quadro 22 - Forma canônica de y_9 = torque	95
Quadro 23 - Energia mecânica aplicada para extrusar o amido de mandioca, em diferentes condições experimentais	102
Quadro 24 - Produção de etanol e eficiência da fermentação do amido extrusado sob diferentes condições operacionais	105

R E S U M O

A metodologia de superfície de resposta foi empregada para estudar o efeito das variáveis da extrusão (umidade, temperatura, velocidade do parafuso e diâmetro da matriz), no grau de gelatinização do amido de mandioca, visando a produção de álcool, com baixo consumo de energia. Nenhuma das variáveis afetou significativamente o grau de gelatinização e as amostras extrusadas sob diferentes condições operacionais, quando submetidas a posterior sacarificação e fermentação conjuntas, apresentaram aproximadamente o mesmo rendimento em álcool (92%). Este rendimento, obtido após 9 horas de incubação, foi muito superior ao conseguido a partir do amido cru (56,5%)

Também foram estudadas outras propriedades do amido extrusado, importantes no processo de produção de álcool, tais como: viscosidade a frio e a quente, índice de absorção de água, índice de solubilidade em água, expansão e teor de açúcares redutores. A umidade da matéria-prima foi a variável mais significativa.

O torque foi influenciado por todas as variáveis estudadas e as condições apontadas como mais recomendáveis para se gelatinizar o amido com menor consumo de energia foram: 1) temperatura de 100°C, 70 rpm, matriz de 4 mm e amido com 25 - 27% de umidade, para processos contínuos, e 2) 200°C, 190 rpm, matriz de 4 mm e 20% de umidade, para processos descontínuos.

A B S T R A C T

Response surface methodology was employed to study the effect of extrusion variables (moisture, temperature, screw speed and die diameter), on the degree of gelatinization of cassava starch, aiming to produce alcohol with low energy consumption. None of the variables significantly affected the degree of gelatinization and the samples extruded under different operational conditions, when submitted after both sacharification and fermentation, showed approximately the same alcohol yield (92%). This yield obtained after 9 hours of incubation was superior to that raw starch (56,5%).

Other important properties of the extruded starch related to the production of alcohol, such as cold and hot paste viscosity, water absorption index, water solubility index, expansion and concentration of reducing sugars were also studied. The moisture in the raw material was the most significant variable.

The torque was influenced by all the variables and the following conditions could be highly recommended for starch gelatinization with low energy consumption: 1) extrusion temperature = 100°C, screw speed = 70 rpm, die diameter = 4 mm and starch moisture = 25 - 27% (wet basis), for continuous process and 2) extrusion temperature = 200°C, screw speed = 190 rpm, die diameter = 4 mm and starch moisture = 20%, to descontinuous process.

I - INTRODUÇÃO

A elevação do preço do petróleo, a partir de 1.973, provocou uma crise mundial de combustível que mostrou a importância de se pesquisar fontes renováveis de energia.

O álcool, que pode ser utilizado como aditivo, para aumentar a octanagem da gasolina, ou diretamente como combustível, é uma dessas fontes e estudos visando melhorar o rendimento e diminuir os custos de produção foram intensificados no mundo inteiro.

No Brasil, o governo instituiu, em 1.975, o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), cuja finalidade principal era aumentar a produção do álcool carburante. Embora muitas dificuldades tenham sido encontradas na implantação do programa, impedindo que as metas fixadas fossem plenamente atingidas, o país passou de uma produção anual de 600 milhões de litros de álcool hidratado, no início do programa, para 10 bilhões de litros, na safra 84/85.

A maior parte deste álcool é obtida a partir da cana-de-açúcar, que tem como vantagem inicial o fato de possuir açúcares diferentes fermentescíveis. Além disso, deve-se considerar que apresenta um balanço energético mais favorável que o de outras matérias-primas alternativas (sorgo, mandioca, cereais) e que conta com uma agroindústria bem desenvolvida (2, 54, 55).

Apesar destas vantagens, estudos técnicos tem defendido a necessidade de utilização de outras matérias-primas, cultiváveis em solos menos férteis, e que permitam alcançar objetivos de cunho social, tais como a fixação do homem à terra. A mandioca enquadra-se perfeitamente dentro destas

finalidades pois, por se tratar de uma cultura de subsistên
cia, é geralmente produzida por pequenos proprietários e é
pouco exigente quanto às qualidades da terra.

O custo industrial do álcool obtido a partir
da mandioca, entretanto, é mais elevado, em virtude desta
não conter açúcares diretamente fermentescíveis, sendo impres-
cindível promover a gelatinização e sacarificação do amido,
antes da fermentação (40).

Quando a gelatinização é feita pelo processo
tradicional, usando autoclaves, o consumo de energia é muito
alto porque é necessário aquecer o amido juntamente com gran-
de quantidade de água e manter a mistura a alta temperatura
(90°C), por aproximadamente 1 hora.

Recentemente, o processo de extrusão termo
plástica foi apontado como um meio de se conseguir a gelatini-
zação do amido, com um consumo de energia consideravelmente
menor. Assim é que, enquanto para gelatinizar 10 ton/h de ami-
do, pelo método tradicional, são necessários 500 kWh de ele-
tricidade e 1000 kg de vapor, quando se utiliza a extrusão
termoplástica o consumo é de 180 kWh de eletricidade e 900
kg de vapor. Isto representa um custo total 30% menor (33).

Por outro lado, através da extrusão, o tempo
de residência é reduzido para poucos segundos, conseguindo-se
também, em alguns casos, uma parcial dextrinização do amido
(38).

Todas estas vantagens contribuíram para que a
extrusão termoplástica fosse sugerida como um meio de reduzir
os custos de produção do álcool, a partir de matérias-primas
amiláceas (21).

Com base nestas constatações, os objetivos do
presente trabalho foram:

1. Estudar a viabilidade técnica do processo de extrusão termoplástica para o cozimento rápido e contínuo do amido de mandioca.

2. Determinar as melhores combinações das variáveis do processo de extrusão, a fim de se obter um produto com alto grau de gelatinização/dextrinização, com o menor consumo de energia.

2. Determinar o rendimento em etanol apresentado pelos produtos obtidos nas diferentes condições operacioonais quando submetidos à fermentação.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A - A MANDIOCA: CONSIDERAÇÕES GERAIS

A mandioca (*Manihot esculenta*, Grantz), planta originária do continente americano, ocupa o sétimo lugar no mundo em área cultivada, sendo que a maior parte da produção está concentrada em apenas 12 países. A produção mundial, em 1983, situou-se, segundo a FAO, em 125 milhões de toneladas, sendo o Brasil o maior produtor (Quadro 1).

A cultura da mandioca é normalmente feita com a utilização de uma quantidade mínima de insumos e sob condições agrícolas e tecnológicas precárias, tendo sido marginalizada pela pesquisa agrônômica, até anos bem recentes. Por ser uma planta bastante resistente, a mandioca adapta-se a uma ampla faixa de tipos de solos e climas, com rendimento médio, a nível mundial, de 12 toneladas por hectare, e período de cultivo de 10 a 18 meses (2).

A maior parte da produção nacional de mandioca destina-se ao consumo humano, sendo utilizada "in natura" ou processada, na forma de farinha, polvilho, sagu, etc.

Também é aproveitada na alimentação animal, em forma de raízes frescas ou raspas e "pellets", que compõem rações balanceadas. É nestas duas últimas formas que a mandioca é exportada em maior escala, para o Mercado Comum Europeu (10).

Na indústria, as raízes destinam-se principalmente à obtenção de amido, empregado posteriormente no setor alimentício e de fabricação de adesivos. Nos últimos anos, o mercado diversificou-se com a instalação de algumas usinas para a produção de álcool de mandioca (16,23).

Quadro 1. Produção mundial de mandioca, segundo os principais países, no período 1976/1983 (16).

Países	(Em milhões de t)						
	1976/1978 (Média)	1979	1980	1981	1982	1983	
Brasil	25,6	24,9	24,6	24,5	24,0	21,7 (a)	
Tailândia	13,6	12,1	13,5	16,0	16,9 (b)	19,0 (b)	
Indonésia	12,5	13,8	13,5	13,4	13,5	13,0 (b)	
Zaire	11,9	12,0	12,5	12,8	13,1		
Nigéria	10,6	10,5	11,0	11,3	11,5	11,0 (b)	
Demais Países	42,2	45,6	46,9	47,6	48,1	48,3 (b)	
Total Mundial	116,4	118,8	122,0	125,6	122,7	125,0 (b)	

Fonte: FAO (Commodity Review and Outlook: 1981/82).
 (a) Levantamento sistemático da produção (FIBGE/CEPAGRO-dez/83)
 (b) FAO.

B - PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MANDIOCA

1 - Potencialidade da mandioca como matéria-prima

A utilização da mandioca para a produção de etanol já vem sendo estudada de longa data, sendo possível encontrar, inclusive, dados relativos à sua aplicação em escala industrial. No Brasil, no período de 1.932 a 1.945, chegaram a funcionar, com bons resultados, destilarias de álcool de mandioca, nos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Sul (8, 40).

Apesar dessas experiências bem sucedidas, fatores como a queda da demanda de álcool carburante e o grande desenvolvimento das culturas canavieiras fizeram com que diminuisse o interesse pelo aproveitamento da mandioca.

Isto pode parecer estranho quando se compara a produtividade industrial da mandioca com a de outras matérias-primas que podem ser utilizadas para produzir etanol. De fato, como mostra o Quadro 2, a mandioca apresenta um elevado rendimento em álcool por tonelada, 2,6 vezes superior ao da cana-de-açúcar (41).

Uma série de outros fatores, que afetam a produção do etanol como um todo, também são favoráveis à utilização da mandioca, como por exemplo: o aproveitamento de solos mais pobres, com menores quantidades de fertilizantes e defensivos; a possibilidade de cultivo em consórcio com outras culturas (milho, arroz, feijão), evitando diminuição na produção de alimentos; a operação do complexo agro-industrial ininterruptamente, uma vez que a colheita da mandioca pode ser feita o ano inteiro e, ainda, o desenvolvimento de uma tecnologia nacional (8).

Quadro 2 - Rendimento em álcool das principais fontes de carboidratos no Brasil (41).

FONTE	RENDIMENTO (t/ha)	RENDIMENTO EM ALCÓOL*	
		(ℓ/t)	(ℓ/t/ha)
Cana-de-açúcar**	45	67	3015
Mandioca**	12	180	2160
Sorgo***	35	55	1925
Babaçu	10	80	800
Batata Doce	15	125	1875

(*) Rendimento industrial correspondente a 77% do teórico

(**) Média de produção de 4 anos

(***) Refere-se à produção de álcool do colmo e de apenas uma cultura anual.

Apesar de toda essa potencialidade, a mandioca é preterida como matéria-prima por apresentar uma série de problemas que vem sendo sanados pouco a pouco. Um deles, conforme pode ser verificado também no Quadro 2, é a sua baixa produtividade agrícola (aproximadamente 12 t/ha). Pesquisas recentes porêm, tem demonstrado ser possível aumentá-la facilmente para 20 - 30 t/ha, desde que se apliquem técnicas modernas de cultivo e se usem manivas selecionadas. Neste caso, a mandioca ultrapassaria a cana-de-açúcar na produtividade global (8, 54).

Outro fator negativo, é o maior custo industrial do etanol de mandioca, comparado ao da cana-de-açúcar, em consequência da necessidade de transformar o amido em açúcares fermentescíveis, implicando num processamento mais complexo e em maior demanda de energia (8). Assim sendo, a viabilidade econômica do álcool de mandioca depende da otimização do processo de sacarificação do amido que, normalmente, ocorre em duas fases: a liquefação, com formação de dextrinas, e a sacarificação propriamente dita, com a transformação das dextrinas em glicose (53).

2 - O processo de fabricação de álcool de mandioca

O etanol de mandioca é obtido, tradicionalmente, através de um processo cujo fluxograma é apresentado na Figura 1.

A lavagem é realizada juntamente com o descascamento e ambos tem a finalidade de eliminar impurezas que iriam diminuir o rendimento do processo. A seguir, as raízes são trituradas, para facilitar o cozimento e a ação dos agentes sacarificantes. No caso de se utilizar raspas, estas são

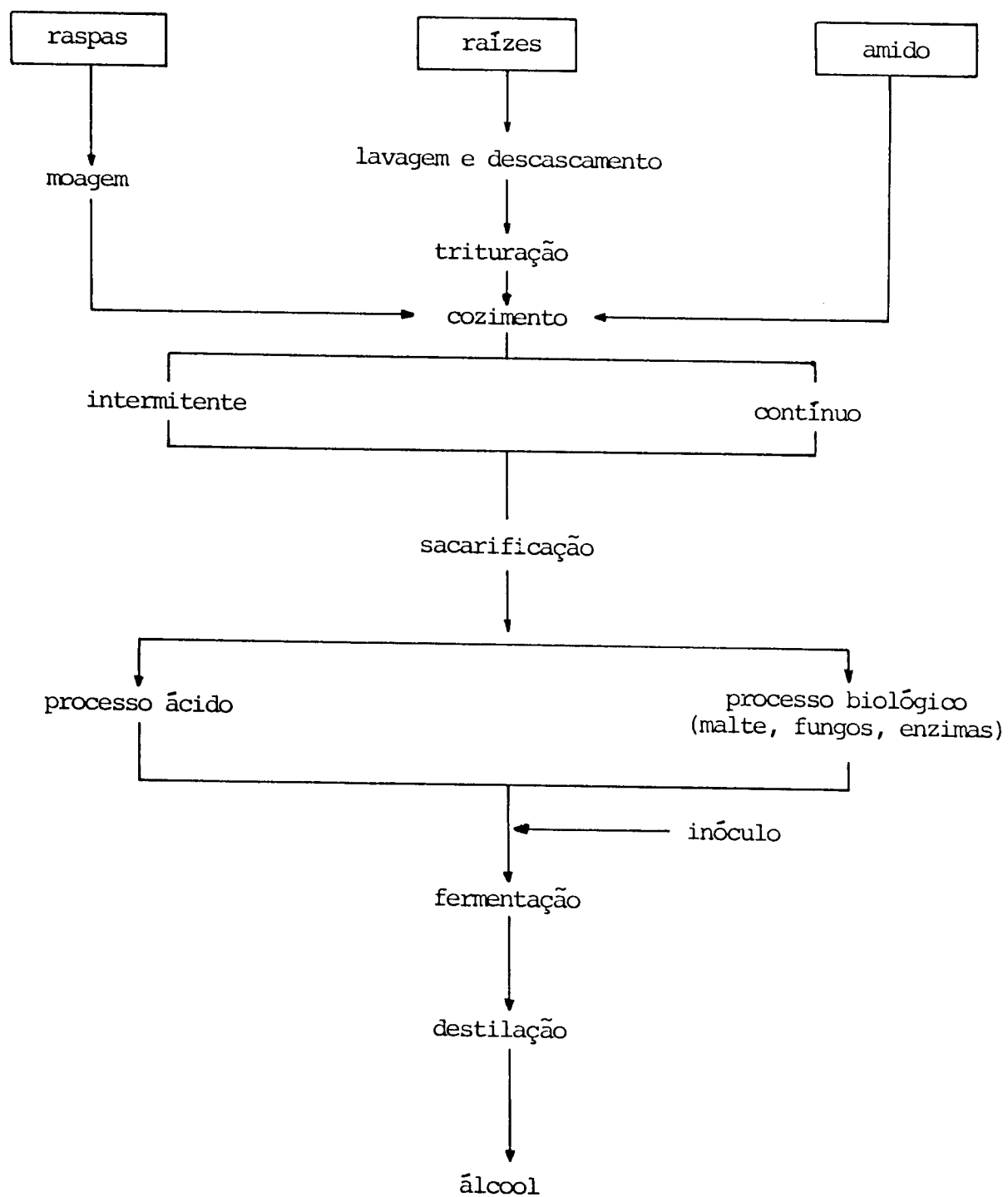


Figura 1. Fluxograma da produção de álcool de mandioca pelo processo tradicional

moídas a seco e depois suspensas em água enquanto que, se a matéria-prima for o amido, apenas a suspensão em água é necesária.

O cozimento provoca a gelatinização do amido e pode ser feito em cozedores contínuos ou descontínuos. Os primeiros permitem economia de energia e espaço, com um menor tempo de residência.

A sacarificação, que pode ser realizada pelo processo ácido ou biológico, visa transformar o amido em açúcares fermentescíveis.

Os açúcares produzidos durante a sacarificação são fermentados, geralmente com a utilização da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Por destilação do vinho resultante da fermentação, obtém-se o álcool.

A sacarificação pelo processo ácido, no qual se empregam ácidos clorídrico ou sulfúrico, foi sendo abandonada pouco a pouco, porque provoca corrosão dos equipamentos, além de apresentar baixo rendimento em álcool. Em seu lugar, começou a ser utilizado o processo biológico, com a aplicação de enzimas amilolíticas de diferentes fontes, tais como maltes de cereais e culturas de microorganismos (41, 42).

Estas fontes contêm, basicamente, dois tipos principais de amilases: a alfa-amilase e a glucoamilase ou amilo-glucosidase. A primeira, que é uma endoenzima, quebra aleatoriamente as ligações $\alpha - 1,4$ da molécula de amido, formando dextrinas. Esta degradação provoca uma diminuição da viscosidade da pasta gelatinizada (liquefação), de grande importância tecnológica. A seguir, a amiloglucosidade, uma exoenzima, hidrolisa as ligações $\alpha - 1,4$ e $\alpha - 1,6$, transfor

mando as dextrinas em glicose.

Os rendimentos em álcool obtidos pelo processo biológico são superiores aos do método ácido, segundo o comprovam os trabalhos realizados por TEIXEIRA *et al* (58), usando maltes de milho e cevada como fontes de enzima e por TEIXEIRA (56, 57) com o uso de cultivos submersos de fungos.

Recentemente, com o desenvolvimento de técnicas para produzir enzimas microbianas purificadas (60), foi possível a aplicação do método enzima-enzima para sacarificar o amido. Este permite que a liquefação ocorra já na fase de cozimento com a utilização de uma alfa-amilase bacteriana termófila, à temperatura de 80 - 90°C. Após essa liquefação, que demora aproximadamente 1 hora, a pasta é resfriada até 55 - 60°C e o pH ajustado para 4,0 adicionando-se então amiloglucosidade fúngica, para a degradação final das dextrinas a glicose.

Este método foi empregado por PARK e PAPINI (49) para obter xarope de glicose, a partir de amido de mandioca. Um produto com 98 DE (equivalente em dextrose) foi obtido após 48 horas de incubação com glucoamilase.

BIANCO *et al* (7), também o utilizaram num processo contínuo para obtenção de etanol de mandioca. O rendimento em álcool foi de aproximadamente 90%, em relação ao teor, sendo que a sacarificação máxima conseguida foi inferior à relatada por PARK e PAPINI (49).

SAWADA *et al* (52) testaram o método contínuo utilizando dois sistemas enzimáticos. Num deles aplicaram enzimas comerciais e no outro enzimas extracelulares produzidas por *Aspergillus usami*, durante a sua cultura contínua. O emprego de enzimas comerciais mostrou ser mais satisfatório, tanto no aspecto operacional como no econômico.

Considerando que o amido de mandioca cru é suscetível ao ataque de enzimas amilolíticas, UEDA *et alii* (60) propuseram um método não convencional para produzir etanol que reúne, numa única etapa, os processos de liquefação, sacarificação e fermentação, sem necessidade de cozimento ou autoclavagem. Os testes foram realizados com raízes de mandioca desintegradas e suspensas em água, às quais se adicionou levedura comercial (*Saccharomyces cerevisiae*) e amiloglucosidase de diferentes fontes, mantendo o sistema à temperatura de 32°C. A máxima produção de etanol foi conseguida após cinco dias de fermentação, com o rendimento em etanol variando de 82,3 a 99,6%, dependendo da variedade de mandioca utilizada.

PARK e RIVERA (50) fizeram um estudo comparativo entre os processos com e sem cozimento, para a produção de álcool a partir de diferentes amidos. Verificaram que, no caso do amido de mandioca, o rendimento máximo em etanol foi o mesmo para os dois processos, porém, enquanto no primeiro caso é possível obter 90% de conversão do amido a etanol em aproximadamente 28 - 30 horas, no segundo isto só ocorre após 6 dias.

Enquanto por um lado, o processo convencional de gelatinização do amido resulta dispendioso, por exigir um consumo de aproximadamente 800 kcal por litro de álcool produzido (21), a simples eliminação dessa fase não é tão vantajosa como a princípio possa parecer, em virtude do grande aumento no tempo de residência para processar o amido cru (60).

Outras técnicas tem sido introduzidas procurando otimizar o balanço energético-econômico da produção de álcool de matérias amiláceas, podendo-se citar: a aplicação de enzimas imobilizadas, a realização conjunta das fases de

sacarificação e fermentação, a seleção de microorganismos com alta eficiência de fermentação, etc.

Mesmo assim, a hidrólise do amido ainda continua sendo a parte crítica do processo e as pesquisas continuam empenhadas em tentar diminuir os requerimentos de energia. Dentro deste objetivo é que se tem proposto a utilização de extrusores para promover a gelatinização e dextrinização do amido.

C - A EXTRUSÃO DE AMIDO PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL

A extrusão termoplástica é um processo contínuo que visa, através da ação combinada de calor, pressão e atrito mecânico, produzir modificações na estrutura do material processado, como por exemplo: a gelatinização do amido e a desnaturação de proteínas (21).

Sua utilização na indústria difundiu-se muito nos últimos anos, porque apresenta uma série de vantagens sobre outros processos tradicionais. Entre elas ressaltam-se: alta capacidade de produção por unidade de área, baixo custo de mão-de-obra, grande versatilidade, ausência de efluentes e redução dos custos operacionais (21, 30).

1 - O processo de extrusão

Um extrusor é constituído, basicamente, das seguintes partes: alimentador, parafuso, camisa e matriz (Figura 2).

A matéria-prima é introduzida no aparelho através do alimentador, sendo impulsionada pelo parafuso em direção à matriz. A medida que atravessa as diferentes zonas

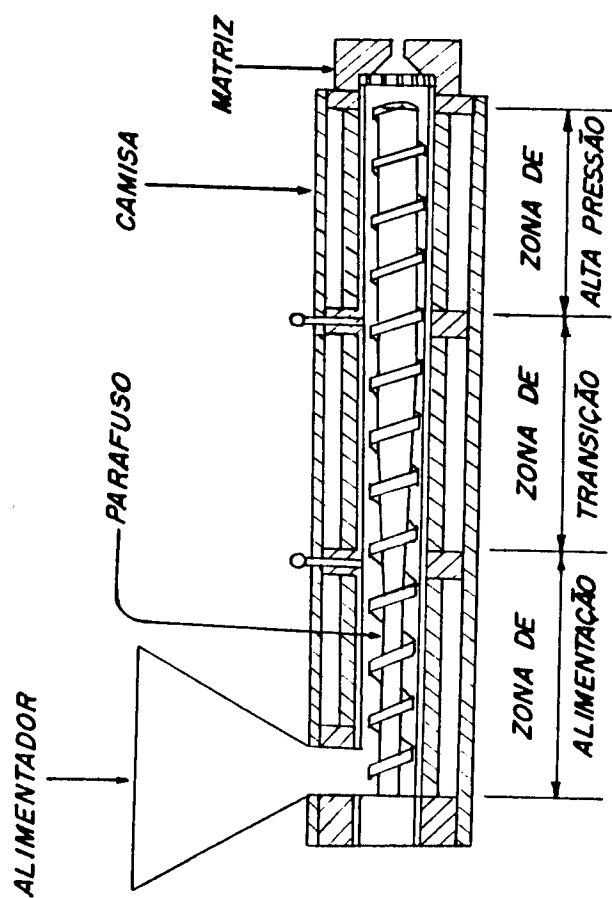


Figura 2 - Desenho esquemático de um extrusor de rosca única. (30).

(de alimentação, de transmissão e de alta pressão) ocorre um aumento gradativo do atrito mecânico, provocado por modificações da geometria do parafuso e pela resistência oferecida pela matriz. Em consequência, aumentam também a pressão e a temperatura, provocando o cozimento do produto.

Quando a massa atravessa a matriz, a pressão é liberada rapidamente, ocasionando a evaporação de parte da água superaquecida e a expansão do material (25).

O controle do processo de extrusão é bastante complexo, devido ao grande número de variáveis que o afetam. Estas relacionam-se com a engenharia do equipamento (projeto do parafuso e da matriz), com a matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura e velocidade do parafuso).

Estudos dos efeitos combinados dessas variáveis foram possíveis com a aplicação da metodologia estatística de superfície de resposta (MSR), como o demonstram os trabalhos de EL-DASH *et al* (22), OWUSU-ANSAH *et al* (48) e MEUSER *et al* (46).

2 - Efeitos da extrusão sobre o amido

Durante o processamento, as condições especiais existentes dentro do extrusor, tais como: baixo conteúdo de umidade, alta taxa de cisalhamento e alta temperatura, irão provocar uma série de modificações nas propriedades físico-químicas do amido.

Dois mecanismos são considerados responsáveis por estas modificações. O primeiro deles é a gelatinização. Embora trabalhos realizados por WOOTTON e BAUMUNUARACHCHI (63), com calometria diferencial de varredura, tenham demons

trado que, para gelatinizar o amido pelo processo tradicional é necessário um mínimo de 30% de umidade, tal fenômeno ocorre no extrusor, com umidades inferiores a 20%, como o comprovam análises de raios X e microscopia eletrônica (26, 27, 28, 48).

O grau de gelatinização atingido irá depender das condições operacionais, podendo ocorrer desde a liberação de alguns poucos polímeros que se tornam solúveis, até a ruptura total da estrutura do grânulo (22).

Com a perda da integridade, o grânulo perde também a sua capacidade de inchar quando aquecido em água, o que provoca uma diminuição da viscosidade a quente (95°C), medida no viscoamilógrafo. Por outro lado, aumenta sua tendência a absorver água à temperatura ambiente, aumentando a viscosidade a frio (30°C) e o índice de absorção de água (IAA). A liberação de cadeias de amilose e amilopectina irá aumentar também o índice de solubilidade em água (ISA) (22, 27, 47).

O outro mecanismo responsável pela degradação do amido é a dextrinização. Este parece ser o mecanismo preponderante quando as condições operacionais são mais "severas", o que, geralmente, ocorre quando o teor de umidade é baixo (27).

O efeito da dextrinização sobre algumas propriedades físicas e químicas do amido é contrário ao da gelatinização. Assim é que a despolimerização irá provocar uma diminuição da viscosidade a frio e do IAA. Em outras propriedades, os efeitos se somam, como no caso da viscosidade a quente e ISA.

As primeiras pesquisas realizadas sobre extrusão de amidos visavam apenas a obtenção de novos produtos e eram bastante empíricas (3, 5, 11, 17, 18). A seguir, os estudos orientaram-se no sentido de procurar esclarecer os efeitos

tos de algumas variáveis, nas propriedades físico-químicas do amido.

MERCIER e FEILLET (45) estudaram os efeitos da temperatura (70 - 225°C), teor de umidade (10,5 - 28,5%) e razão amilose/amilopectina, nos produtos obtidos por extrusão de amidos de milho, trigo e arroz, utilizando um extrusor Creusot Loire, com dois parafusos engrenados, que giram na mesma direção. Verificaram que o aumento da temperatura provocou aumento da fração de carboidratos solúveis em água, sendo este efeito mais acentuado quanto menor era o teor de amilose. O IAA também aumentou com a temperatura, quando o teor de amilose era de 25%, mas permaneceu praticamente constante quando esse teor era mais elevado. A viscosidade final, a 50°C, em quase todas as amostras, decresceu com o aumento da temperatura.

No mesmo trabalho, também observaram que o aumento da umidade provocou um aumento da viscosidade final e do IAA, enquanto o ISA e a expansão diminuíram. Amidos de diferentes fontes (milho, arroz ou trigo), tratados nas mesmas condições, apresentaram respostas diferentes para as propriedades estudadas, indicando a influência da estrutura física do amido. Analisando as frações solúveis em água e em álcool, concluíram que a extrusão provocou apenas liberação de polímeros de alto peso molecular, sem formação de dextrinas.

MERCIER (43), extrusando amido de batata, em extrusor Creusot-Loire, verificou que aumentos da temperatura de extrusão (75 - 190°C) provocaram aumentos na expansão e no ISA, enquanto que a viscosidade a 50°C e o IAA diminuíram. Estes resultados indicaram que houve a ruptura do grânulo de amido, o que foi confirmado pelo espectro de raios X. Ao contrário do que aconteceu com os amidos de cereais, neste

caso foi verificada a formação de oligossacarídeos, com cadeia linear e peso molecular inferior a 2000. O teor destes oligossacarídeos aumentou com o aumento da temperatura do processo.

MERCIER *et alii* (44) extrusaram amido de mandioca comercial, com 22% de umidade, em extrusor Creusot-Loire BC 45 e constataram que as propriedades dos extrusados assemelhavam-se as dos amido de batata, ou seja, aumentos na temperatura de extrusão aumentavam a expansão e o ISA e diminuíam o IAA e a viscosidade a frio após o cozimento.

CHIANG e JOHNSON (12), estudaram o efeito da temperatura (65 - 110°C), umidade (18, 21, 24 e 27%) e velocidade da rosca (60 - 100 - 140 rpm), sobre o grau de gelatinização do amido, determinado por método enzimático. Utilizaram um extrusor Brabender, de rosca única, para processar farinha de trigo. A análise estatística demonstrou que a gelatinização é afetada principalmente pela temperatura, umidade e interação entre estas duas variáveis.

Em todos os níveis de umidade, um aumento da temperatura provocou um aumento do grau de gelatinização mas, variações na umidade só aumentaram a gelatinização em temperaturas entre 95 e 110°C. Aumentos na velocidade da rosca diminuíram a gelatinização, provavelmente por diminuírem o tempo de residência. Constataram, também, um aumento no teor de monosacarídeos e oligossacarídeos, em relação à amostra crua, indicando que a extrusão rompeu as ligações α - 1,2 da sacarose e rafinose e α - 1,4 do amido.

EL-DASH *et al* (22) aplicaram a metodologia de superfície de resposta para extrusão de amido de milho, em extrusor Brabender de rosca única, modelo de laboratório. A umidade e a temperatura afetaram a viscosidade a frio (30°C)

e a viscosidade a quente (95°C), medidas em viscoamilógrafo. Altas temperaturas e baixas umidades, ou seu inverso, resultaram em baixa viscosidade a frio, sendo que a viscosidade mais alta foi obtida com amido de 17 - 24% de umidade, extrusado a $160 - 205^{\circ}\text{C}$. A viscosidade a quente, para cada teor de umidade, aumentou com a temperatura até um nível crítico, diminuindo a seguir. Para cada temperatura, incrementos na umidade resultaram em aumentos de viscosidade.

No mesmo trabalho verificaram, também, que o efeito combinado da umidade e velocidade do parafuso é importante apenas quando o teor de umidade é alto e, neste caso, pequenos aumentos na velocidade aumentam o grau de gelatinização, como foi evidenciado pela diminuição da viscosidade a quente. O torque foi máximo quando o processamento foi realizado com baixo teor de umidade e baixa rotação do parafuso. Nestas condições, o produto obtido apresentou uma viscosidade a frio muito baixa, indicando que, provavelmente, ocorreu despolimerização da molécula de amido.

OWUSU *et al* (48) utilizando um extrusor Creusot-Loire modelo BC 45, de duas roscas engrenadas, e processando amido de milho, procuraram estabelecer quais as variáveis mais diretamente ligadas a cada modificação físico-química provocada no amido. O grau de gelatinização e o IAA foram afetados, principalmente, pela interação temperatura x umidade e pela temperatura isoladamente. Com as roscas à velocidade de 90 rpm, o máximo de gelatinização foi conseguido a baixa temperatura (100°C), com alto teor de umidade. O IAA variou da mesma maneira que o grau de gelatinização. Para as viscosidades a frio e a quente a umidade foi a variável mais importante e, através de cromatografia em papel, foi constatada a formação de oligossacarídeos.

GOMEZ e AGUILERA (26) extrusaram farinha de milho utilizando equipamento Wenger - X5, de rosca única, com a finalidade de quantificar o grau de modificação causado no amido. Com o aumento da umidade das amostras diminuiu o grau de gelatinização, o valor de iôdo e o ISA, enquanto que os carboidratos insolúveis em água e o IAA aumentaram. Comparando o ISA e a suscetibilidade enzimática de amostras processadas com diferentes graus de umidade, com os mesmos parâmetros de misturas de farinhas crua, gelatinizadas e dextrinizada, concluíram que a morfologia das amostras extrusadas é comparável à dessas misturas. Desta maneira é possível estabelecer qual o grau de gelatinização e de dextrinização que ocorreu em cada experimento.

LINKO *et alii* (38) obtiveram extrusados de amido de cevada em extrusor Creusot-Loire BC 45, de dupla rosca. Constataram a formação de oligossacarídeos e o nível destes aumentou com o aumento da "severidade do tratamento".

Embora as conclusões decorrentes das diferentes pesquisas às vezes possam parecer contraditórias, esta afirmação geralmente não pode ser feita com segurança. As diferenças existentes nos equipamentos, nas matérias-primas e nas condições operacionais impedem que se façam estudos comparativos, mas mesmo com essas dificuldades é possível fazer algumas generalizações.

O índice de absorção de água dos extrusados aumenta com o aumento da "severidade do tratamento", até um máximo (por volta de 180 - 200°C, dependendo principalmente de teor de umidade), caindo a seguir. Este fenômeno é coincidente com a variação da viscosidade a frio (36). Ao mesmo tempo, a viscosidade a quente decresce e o ISA aumenta.

Estas propriedades seriam determinadas pelos

mecanismos de gelatinização e dextrinização que ocorrem no amido durante a extrusão, de acordo com a Figura 3.

3 - Efeitos da extrusão na suscetibilidade enzimática

O ataque enzimático ao grânulo de amido tem a sua velocidade condicionada à maior ou menor possibilidade de acesso da enzima ao substrato. Desde que a extrusão provoca a quebra da estrutura granular e até, em alguns casos, despolimerização, a suscetibilidade enzimática dos produtos extrusados é bastante superior à dos produtos crus (26, 27, 38).

MERCIER e FEILLET (45) verificaram a maior suscetibilidade à alfa-amilase de farinhas de milho extrusadas a altas temperaturas.

GOMEZ e AGUILERA(26), confirmaram os resultados de MERCIER e FEILLET (45), além de constatar que quanto menor o teor de umidade da matéria-prima na extrusão, maior é a velocidade de hidrólise com alfa-amilase.

A extrusão tem sido apontada, também, como um pré-tratamento eficaz para a sacarificação com glucoamilase. Nos processos tradicionais de transformação do amido é necessário empregar α -amilase na fase de cozimento, para diminuir a viscosidade da pasta e conseguir um produto com o DE ideal para ser sacarificado posteriormente. Com o uso da extrusão, esse mesmo produto, também com baixa viscosidade, pode ser conseguido sem o emprego da enzima e com um tempo de residência muito menor (38).

Isto foi verificado inicialmente por LINKO *et alii* (38). Enquanto que amido de cevada cru, tratado com glucomilase, atingiu um DE de 89, após 72 horas, amido extrusado (extrusor de dupla rosca com cinco partes, sendo a primeira

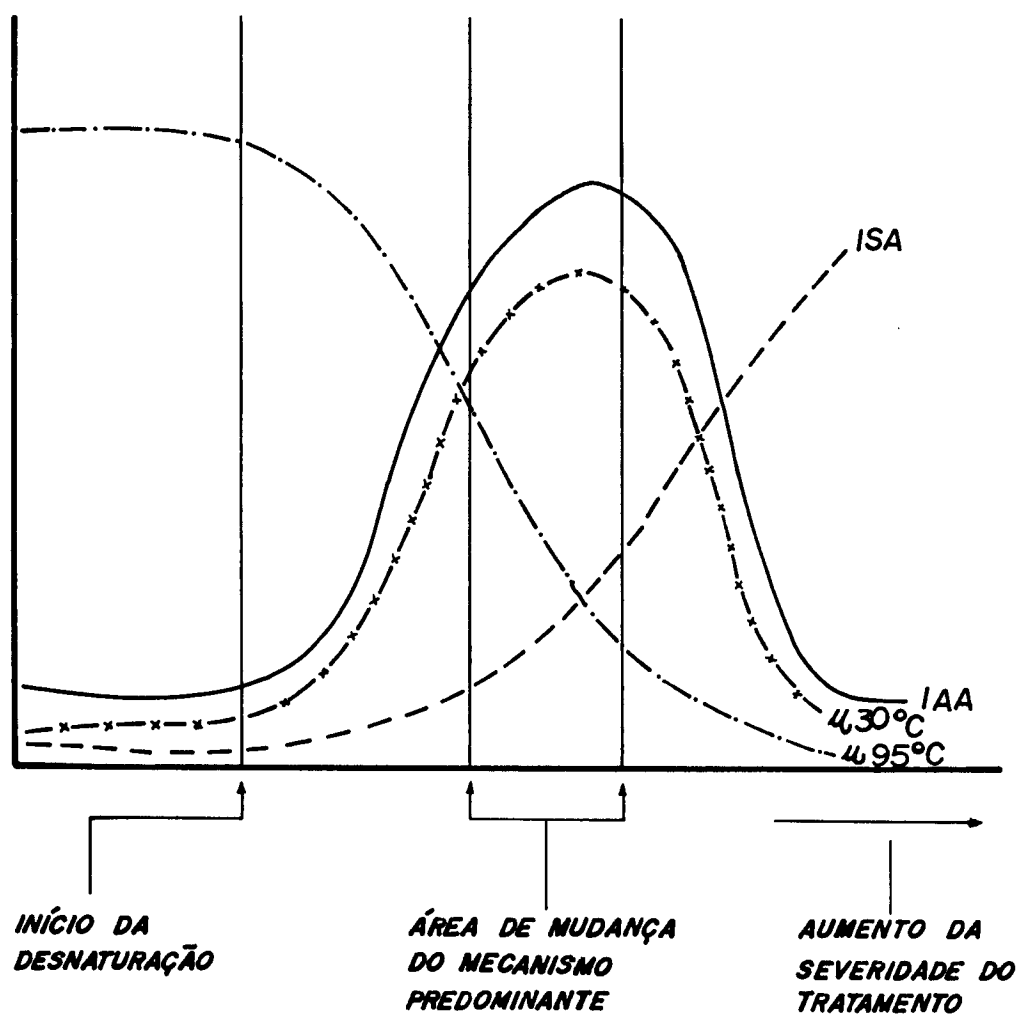


Figura 3 - Modificações nas propriedades funcionais de biopolímeros, usando a pressão na região anterior à matriz como índice de "severidade do tratamento" (45).
 IAA = índice de absorção da água; ISA = índice de solubilidade em água; $\mu_{30^{\circ}\text{C}}$ = viscosidade a frio (30°C); $\mu_{95^{\circ}\text{C}}$ = viscosidade a quente (95°C).

reversa, matriz de 6 mm, 175 g/minuto, 150 rpm, 150°C e 25% de umidade) foi rapidamente hidrolisado a glicose, com um DE de 98, em 10 horas. Para amostras obtidas em outras condições operacionais, a velocidade da hidrólise foi afetada principalmente pela umidade da matéria-prima, na extrusão. Quanto maior a umidade (13 - 25%), maior a velocidade.

Resultados ainda mais satisfatórios foram obtidos, no mesmo trabalho, quando o extrusor foi utilizado como um reator químico para dextrinizar o amido, pela ação combinada de efeitos enzimáticos e termomecânicos. Os experimentos foram realizados adicionando α -amilase termoestável, antes da extrusão, visando obter as condições ótimas de máxima gelatinização, máxima retenção da atividade enzimática e maior liquefação. A variável mais importante foi a umidade (25 - 50%), sendo que um teor de 40% foi considerado ótimo, não se detectando atividade enzimática durante a extrusão, para umidades inferiores a 30%. Este processo permitiu reduzir para 3 - 5 minutos o tempo de aproximadamente uma hora, necessário para provocar as mesmas modificações no amido, por processos tradicionais modernos.

Dentro da mesma linha de pesquisa, HAKULIN *et alii* (28), extrusaram amido de trigo em extrusor Werner & Pfleiderer Contínua 58, com duas roscas, adicionando α -amilase termoestável à matéria-prima antes do início da extrusão, ou imediatamente após a zona de gelatinização do amido, através de um dispositivo especial. A umidade das amostras variou de 40 a 70%. Os resultados obtidos não foram conclusivos sobre a possível diferença entre se adicionar a α -amilase antes ou durante o processamento. Procedendo à sacarificação posterior dos produtos extrusados com glucoamilase, verificaram que apenas o teor de umidade teve influência no

grau de conversão. Quanto maior o teor de umidade, maior o DE, confirmando os resultados encontrados por LINKO *et alii* (38).

No mesmo trabalho, os autores testaram o extrusor para realizar a liquefação e a sacarificação enzimática. Alfa-amilase e amiloglucosidase foram adicionadas durante a extrusão e, após a mesma, continuou-se a sacarificação. Um DE de 75 foi atingido em uma hora e de 94 em 5 horas enquanto que, quando a sacarificação foi realizada somente após a extrusão, os DE foram 63 e 86 nos mesmos tempos, respectivamente.

4 - Obtenção de etanol de amidos gelatinizados por extrusão

O conjunto de modificações provocadas no amido pela extrusão, apontaram este processamento como ideal para ser adaptado à tecnologia de produção de etanol a partir de matérias amiláceas (21). O interesse decorreu de suas vantagens tecnológicas e econômicas.

As principais vantagens tecnológicas estão na redução do tempo de processamento e na eliminação da fase de liquefação enzimática do amido. Como já foi citado anteriormente, o pré-tratamento do amido para a sacarificação é feito em apenas alguns minutos e o alto grau de gelatinização/dextrinização que pode ser conseguido permite a utilização direta da amiloglucosidase.

Como a gelatinização do amido por extrusão tem baixa exigência de energia, isto, somado à possibilidade de diminuir etapas no processo de fabricação do álcool, deveria produzir uma redução substancial nos custos de produção. Esta possibilidade criou grande interesse e as pesquisas

nesse campo são bastante recentes.

KORN e HARPER (34) fizeram um estudo comparativo entre extrusão e cozimento convencional de milho, para a produção de álcool. No processo tradicional, utilizaram α -amilase para liquefazer o amido e, posteriormente, procederam à sacarificação e fermentação conjuntas. No caso das amostras extrusadas, apenas foi realizada esta última etapa. Após uma hora de fermentação, tempo mínimo para máxima produção de etanol a partir dos extrusados, os rendimentos destes sempre foram maiores que o da amostra processada convencionalmente, sendo que, nas melhores condições, conseguiu-se um incremento de 33,3%.

LINKO et al (37) testaram um processo contínuo para a produção de etanol, usando um extrutor Creusot-Loire BC - 45, com duas roscas, e amido de cevada como substrato (25% de umidade, 150°C, taxa de alimentação 175 g/minuto e 150 rpm). O extrusado foi sacarificado com glucoamilase até um DE de 96 e a seguir bombado para um reator, para ser fermentado. Após 4 horas de residência, conseguiu-se uma produção de 20 g/litro/hora, bastante superior à conseguida num processo tradicional descontínuo de fermentação.

ROKEY, citado por BEN-GERA (6) comprovou também que os rendimentos em etanol são os mesmos, quando a matéria-prima é processada pelo método tradicional ou por extrusão, mas que os requerimentos de energia são bem inferiores no último caso. Os dados comparativos aparecem nos Quadros 3 e 4.

Quadro 3. Método de cozimento e rendimento em álcool^a

(Matéria-prima: milho com 12% de umidade)

MÉTODO DE COZIMENTO			
	Cozimento Seco (extrusão)	Cozimento Úmido (extrusão)	Cozimento com vapor (convencional)
umidade (%)	8 - 18	25 - 60	60 - 80
rendimento em álcool (ℓ/t de milho)	215 - 345	330 - 390	330 - 390

^a ROKEY, 1981, citado por BEN-GERA (6)

Quadro 4. Requerimentos de energia para vários métodos de cozimento ^a

MÉTODO DE COZIMENTO	Kcal/ℓ DE ALCÓOL PRODUZIDO ^b
Cozedor contínuo (vapor)	727 - 812
Cozedor descontínuo (vapor)	> 812
Extrusão seca	400 - 535
Extrusão com alto teor de umidade	200

^a ROKEY, 1981, citado por BEN-GERA (6)

^b Estes dados incluem a energia para a preparação do substrato mas não consideram as possibilidades de recuperação de energia.

Embora as pesquisas realizadas até o momento sejam poucas e faltem estudos econômicos a nível industrial, os dados existentes permitem esperar que, com a inclusão da extrusão no processo de obtenção de etanol a partir de matérias-primas amiláceas, a redução de custos seja substancial, tornando este álcool competitivo em relação ao obtido da cana-de-açúcar.

Com base nestas expectativas é que o presente trabalho foi realizado.

III - MATERIAL E MÉTODOS

A - MATERIAL

1 - Matéria-Prima

Para a realização deste trabalho, utilizou-se amido de mandioca comercial, fornecido pela Lorenz National Ind. Ltda. (São Paulo - Brasil).

2 - Reagentes

Nas determinações químicas foram usados reagentes com pureza analítica.

Nos ensaios de fermentação utilizou-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, do fermento prensado comercial Fleischmann.

Para o cálculo do grau de gelatinização e cinética da sacarificação empregou-se amiloglucosidase (EC3.2.1.3), de *Rhizopus*, com 10.000 U/g de sólido fornecida pela Sigma Chem. Co. (catálogo A - 7255).

B - MÉTODOS

1 - Composição química da matéria-prima

a - Unidade

A unidade de amido foi determinada pelo método nº 45-15A, da AACC (1).

b - Amido

Foi determinado de acordo com o método de CHIANG & JONHSON (12).

c - Proteína

Calculado pelo método de KJELDAHL, AACC nº 46-13, usando o fator $N \times 6,25$ para o cálculo da proteína total.

d - Cinzas

O teor de cinza foi determinado após calcinação das amostras, 600°C , por 4 horas, segundo método nº 08-01, da AACC (1).

e - Fibra

Empregou-se o método de VAN DE KAMER e GINKEL (61).

f - Gordura

Foi determinado pelo método nº 30-20 da AACC (1), utilizando a extração contínua com éter de petróleo, em aparelho Soxlet.

2 - Extrusão do Amido

a - Equipamento

A extrusão do amido foi realizada em extrusor de laboratório Brabender, modelo GNF, com as seguintes características:

- O alimentador, inserido na parte inicial e superior da camisa é constituído de um cone com parafuso vertical, de velocidade variável, que permite manter um fluxo constante.

- A camisa, com ranhuras internas, apresenta três zonas distintas, aquecidas por um sistema de indução elêtrico. Elevações de temperatura, provocadas pelo atrito, são evitadas através da circulação de água fria, na 1ª zona, e de ar comprimido na 2ª e 3ª. O controle da temperatura é feito através de termopares, localizados nas diferentes zonas e ligados a um registrador.

- A rosca sem fim, única, tem 38 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro e taxa de compressão 1:3.

- A matriz é circular, com diâmetro variando entre 2 e 6 mm, de acordo com as especificações de cada experimento.

- A velocidade de rotação do parafuso é determinada por um dinamômetro (Do - Corder), acoplado ao extrusor. Um registrador elabora os gráficos do torque.

b - Condicionamento das amostras

Para cada experimento, amostras de 1 kg de amido cru foram condicionados para o nível apropriado de umi

dade, utilizando um misturador planetário Brabender, modelo 600. A água requerida foi adicionada lentamente, mantendo o misturador a uma velocidade de 30 rpm. Após adicionar toda a água, continuou-se a agitação por mais cinco minutos, a 60 rpm. A seguir, o amido foi colocado em saco plástico, permanecendo à temperatura ambiente por 2-4 horas antes de ser processado.

c - Determinação da velocidade da rosca do alimentador

A vazão do alimentador, que é uma das constantes do processo, é função da velocidade da rosca e do teor de umidade da amostra. Para verificar a relação entre estes parâmetros foi utilizado o alimentador do extrusor, separado do resto do equipamento. Em seu interior colocaram-se aproximadamente 700 g do amido condicionado, acionou-se a rosca a uma determinada velocidade e o material escoado durante 1 minuto foi coletado e pesado. Cada experimento foi realizado em triplicata, com cinco diferentes velocidades para cada amostra. A partir dos gráficos obtidos escolheu-se como velocidade ideal, para cada teor de umidade, aquela que permite uma vazão de 70 g/minuto, considerada ótima para o bom funcionamento do extrusor, de acordo com experimentos anteriores (22).

d - Processamento

A extrusão de cada amostra só foi iniciada quando as diferentes zonas do extrusor atingiram as temperaturas desejadas. A da primeira zona sempre foi de 85°C e a das zonas 2 e 3 variou conforme as condições estabelecidas no delineamento experimental apresentado a seguir.

O amido cru, pré-condicionado, foi então acondicionado no alimentador, mantendo neste um nível correspondente a 75% de sua altura. Quando o torque permaneceu mais ou menos constante, indicando que o sistema atingira o equilíbrio, o material extrusado foi coletado, até obter aproximadamente 700 g. A seguir, as condições operacionais foram modificadas para processar outra amostra.

Os produtos obtidos foram depois secos em estufa com circulação de ar, a 55°C, por 8-10 horas, sendo a seguir moídos (Moinho modelo MFC - 180 - 75 - 01, das Indústrias Renard) e passados por peneira para separar a fração com granulometria entre 0,28 e 0,59 mm, que foi acondicionada em saco plástico para posterior utilização, em todas as análises a que o material foi submetido.

3 - Análise estatística

a - Delineamento experimental

O delineamento central composto rotacional da metodologia de superfície de resposta (MSR), proposto por BOX e WILSON (9) foi utilizado com a finalidade de estudar o efeito combinado de 4 variáveis: umidade de matéria-prima, temperatura, velocidade da rosca e diâmetro da matriz, em diferentes propriedades do amido de mandioca extrusado.

As variáveis foram estudadas em cinco níveis codificados como -2, -1, 0, 1 e 2. Os valores reais desses níveis, que aparecem no Quadro 5, foram estabelecidos de acordo com a equação:

$$x_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{\Delta x_i}$$

Quadro 5 - Variáveis e níveis de variação

VARIÁVEIS	NÍVEIS DE VARIAÇÃO				
	-2	-1	0	1	2
x_1 = umidade da matéria-prima (%)	15	18	21	24	27
x_2 = temperatura (°C)	100	130	160	190	220
x_3 = velocidade do parafuso (rpm)	70	100	130	160	190
x_4 = diâmetro da matriz (mm)	2	3	4	5	6

onde:

x_i = valor codificado da variável X_i

X_i = valor real da variável

$\bar{X}_i$ = valor real da variável no ponto central

ΔX_i = intervalo de variação de X_i

Os valores máximo e mínimo de cada variável foram escolhidos dentro das possibilidades operacionais do processo de extrusão.

O desenho experimental é composto de 31 ensaios, realizados aleatoriamente, sendo 16 fatoriais (combinam os níveis +1 e -1), 8 axiais (uma variável com o nível +2 ou -2 e as outras em 0) e 7 centrais (todas as variáveis em 0).

O delineamento estatístico dos experimentos aparece nos Quadros 6 e 7.

b - Análise dos resultados

De acordo com a MSR (20, 31), os dados experimentais foram utilizados para desenvolver um modelo matemático preditivo, baseado numa equação polinomial quadrática, cuja expressão geral é:

$$\begin{aligned} Y_i = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{11} x_1^2 \\ & + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 \\ & + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \epsilon \end{aligned}$$

Quadro 6 - Delineamento experimental central composto para quatro variáveis em cinco níveis (valores codificados)

EXPERIMENTO	NÍVEIS DAS VARIÁVEIS			
	X_1	X_2	X_3	X_4
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	-1	-1	-1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0

Quadro 7 - Delineamento experimental central composto para as variáveis estudadas (valores reais)

EXPERIMENTO	NÍVEIS DAS VARIÁVEIS			
	X_1	X_2	X_3	X_4
1	18	130	100	3
2	24	130	100	3
3	18	190	100	3
4	20	190	100	3
5	18	130	160	3
6	24	130	160	3
7	18	190	160	3
8	24	190	160	3
9	18	130	100	5
10	24	130	100	5
11	18	190	100	5
12	24	190	100	5
13	18	130	160	5
14	24	130	160	5
15	18	190	160	5
16	24	190	160	5
17	15	160	130	4
18	27	160	130	4
19	21	100	130	4
20	21	220	130	4
21	21	160	70	4
22	21	160	190	4
23	21	160	130	2
24	21	160	130	6
25	21	160	130	4
26	21	160	130	4
27	21	160	130	4
28	21	160	130	4
29	21	160	130	4
30	21	160	130	4
31	21	160	130	4

onde:

Y_i é a função - resposta genérica;

X_1, X_2, X_3 e X_4 são os níveis codificados das variáveis independentes;

β 's são os coeficientes estimados pelo método dos mínimos quadrados e

ϵ é o resíduo que mede o erro experimental, apresentando uma distribuição normal, com média zero e variância igual a σ^2

A significância do modelo foi testada pela análise de variância (teste F), e a influência das variáveis foi visualizada nas curvas de superfície de resposta, processadas em computador IBM 370, pelo Sistema de Análise Estatística (SAS).

As respostas observadas foram:

Y_1 = grau de gelatinização

Y_2 = viscosidade a frio

Y_3 = viscosidade a quente

Y_4 = viscosidade a 30°C, após o cozimento

Y_5 = índice de absorção de água (IAA)

Y_6 = índice de solubilidade em água (ISA)

Y_7 = expansão

Y_8 = açúcares redutores

Y_9 = torque

4 - Propriedades físico-químicas dos produtos estrusados

a - Grau de gelatinização

Foi determinado de acordo com o método enzimático de CHIANG e JOHNSON (11). Uma amostra (A), foi totalmente gelatinizada com NaOH enquanto outra amostra (B), foi apenas dispersa em água. Ambas foram digeridas com glucoamilase, a 40°C e retiraram-se alíquotas a 30 e 60 minutos, inativando a enzima com TCA a 25%. O teor de glicose produzido foi calculado pela reação com ortotoluidina, medindo-se a absorbância a 630 nm. Para determinar o grau de gelatinização aplicou-se as fórmulas:

$$\% \text{ de gelatinização} = \frac{100 (B - k)}{A - k}$$

$$k = \frac{A (C - B)}{A + 2B + C}$$

onde:

A = absorbância do amido totalmente gelatinizado (Amos
tra A).

B = absorbância do amido parcialmente gelatinizado
(Amostra B), após hidrólise de 30 minutos.

C = absorbância do amido parcialmente gelatinizado
(Amostra B), após hidrólise de 60 minutos.

D = absorbância de 1% do amido não gelatinizado, diger
rido com glucoamilase, durante 30 minutos.

b - Cinética da hidrólise enzimática

Dispersou-se 20 mg de amostra (b. s.) em 30 ml de tampão acetado, pH 4,5, contendo 0,2 g de amiloglucosidase. Conservou-se o recipiente a 40°C e alíquotas de 5 ml, retiradas a intervalos de 4, 10, 20, 30, 60 e 90 minutos, foram colocadas em tubos de centrífuga. Adicionou-se 0,5 ml de TCA (25%) para inativar a enzima, centrifugou-se a 2500 rpm por 10 minutos e o teor de glicose produzido foi determinado pela reação com ortotolidina, de acordo com CHIANG e JOHNSON (12).

c - Viscosidade

Foi determinada usando um viscoamilógrafo Brabender, equipado com um cabeçote de 700 cmg.

Utilizaram-se 450 ml de água destilada, dos quais aproximadamente 350 ml foram colocados num bequer, adicionando-se a seguir 50 g (base seca) da amostra de amido, lentamente e com constante agitação. A mistura foi quantitativamente transferida para o recipiente do viscoamilógrafo, usando o restante da água.

A temperatura variou de 25°C a 95°C, sendo depois diminuída para 30°C, com taxa constante de aquecimento e resfriamento de 1,5°C/minuto.

Nos amilogramas foram determinados os seguintes parâmetros (59):

- Viscosidade inicial ou Viscosidade a frio - valor da viscosidade, em unidades amilográficas (U.A.), no início do ciclo de aquecimento (25°C).

- Viscosidade a quente - valor da viscosida

de, em (U.A.), a 95°C.

- Viscosidade a frio após o cozimento - valor da viscosidade, em U.A., a 30°C, no ciclo de resfriamento.

d - Índice de absorção de água (IAA)

Foi determinado pelo método descrito por LINKO *et alii* (38). Uma amostra de 1,0 g (b.s.) de amido, extrusado e moído, foi suspensa em 30 ml de água destilada a 30°C, contidos em tudo de centrífuga de 50 ml, previamente pesado. A adição do amido foi feita lentamente e sob agitação, para evitar a formação de grumos. A suspensão foi mantida a 30°C, por 30 minutos, com agitação intermitente, e a seguir centrifugada a 3.000 rpm, por 10 minutos.

O sobrenadante foi separado cuidadosamente e determinou-se o peso do gel que restou no tubo. A relação entre a massa do gel e a da amostra seca é o IAA.

$$IAA = \frac{\text{massa do gel}}{\text{massa da amostra}}$$

e - Índice de solubilidade em água (ISA)

Também foi determinado de acordo com o método de LINKO *et alii* (38), mas com pequena modificação. Uma alíquota de 10 ml do sobrenadante obtido no teste de IAA foi submetida a evaporação em estufa, a 105°C, até peso constante. O cálculo do ISA foi feito pela relação:

$$ISA = \frac{\text{massa do resíduo da evaporação}}{\text{massa da amostra}} \times f \times 100$$

onde:

f = fator de correção para o volume total do sobrenadante.

f - Açúcares redutores

Os açúcares redutores foram extraídos dos produtos extrusados conforme OWUSU-ANSAH (48) e a seguir dosados pelo método de SOMIGYI-NELSON (32)

g - Expansão

Esta análise foi realizada no produto, logo após a extrusão, antes da secagem. A expansão foi expressa como a relação entre o diâmetro do produto e o diâmetro da matriz. As medidas foram realizadas em 10 diferentes secções de cada amostra, considerando-se a média aritmética dessas medidas.

5 - Torque

O torque foi calculado a partir dos gráficos obtidos durante o processo de extrusão, considerando o valor médio, na fase mais estável. Os valores foram expressos em gfm.

6 - Energia

Para se determinar a energia mecânica envolvida no processo utilizou-se a equação (46):

$$E = \frac{T \cdot W}{m}$$

onde:

E = energia (KWh/kg)

T = torque (kNm)

W = velocidade do parafuso (seg^{-1})

m = massa do produto (Kg/h)

7 - Fermentação

a - Fermentação das amostras

Os testes de fermentação foram realizados de acordo com o método descrito por KORN e HARPER (34), com algumas modificações. Em erlenmeyer de 500 ml foram colocados 100 ml de água destilada contendo 0,64 g de acetato de sódio e 0,69 ml de ácido acético. A seguir adicionou-se 1,0 g de amiloglucosidase e 10,0 g (b. s.) da amostra. A adição de amido foi feita lentamente e com agitação. Finalmente, juntou-se 28,35 g de levedura comercial, agitando a mistura para homogeneizá-la.

O erlenmeyer foi mantido em estufa, a 32°C e alíquotas de 5 ml foram retiradas de hora em hora. Cada alíquota foi coletada em tubo de centrífuga, adicionando-se 0,5 ml de T.C.A. (25%) e centrifugando-se a 2.500 rpm por 10 minutos. Do sobrenadante, retirou-se 0,1 ml, que foi colocado em tubo de ensaio, adicionando-se 0,9 ml de água e 1,0 ml de solução de butanol (5 g/l). O tubo foi fechado com parafilme e conservado à temperatura de - 5°C, para posterior deter

minação do teor de álcool.

Os experimentos foram realizados em duplicata.

b - Álcool produzido na fermentação

Foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo modelo 37 D, da Instrumentos Científicos C. G. Ltda., equipado com uma coluna Chromosorb W, de 3,5 metros de comprimento, e operando nas seguintes condições: temperaturas da coluna, do detector e do vaporizador, 115, 175 e 225°C respectivamente; vazão do ar: 350 mL/minuto e vazão do H₂: 35 mL/minuto.

c - Eficiência da conversão de amido a etanol

A eficiência da fermentação (N), foi calculada pela expressão:

$$N = \frac{E_r \cdot 100}{E_t}$$

onde.

E_r = etanol produzido (g/100 mL)

E_t = etanol teórico

O valor de E_t foi dado pela expressão:

$$E_t = 0,51 \cdot 11,1$$

onde:

o fator 0,51 = razão etanol/glicose na reação de fermentação

e o fator 11,1 = quantidade de glicose correspondente a 10 g de amido (g/100 mL)

8 - Microscopia

a - Microscopia estereoscópica

As amostras foram seccionadas transversalmente e observadas em luz incidente ao Microscópio SMZ - 10 Nikon.

b - Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram seccionadas e guardadas em dessecador com sílica, a 35°C, durante 10 dias, para retirar a umidade residual. Coladas sobre suporte próprio, as amostras foram metalizadas com ouro em alto vácuo (Ion Sputter SFC - 1100) e examinadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (Jeol 25SII), com 15 Kv de aceleração para os extrusados e 2,5 Kv de aceleração, para o amido cru. Empregaram-se aumentos de 50 a 10.000 vezes.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA

O amido empregado nos experimentos apresentou a seguinte composição química

	% (base úmida)
umidade	13,84
amido	85,78
proteína	0,01
cinzas	0,13
fibra	0,17
gordura	0,14

Dado o grau de pureza do amido, consideraram-se desprezíveis os efeitos que os demais componentes (proteínas, gorduras e fibras) poderiam exercer durante a extrusão (51).

B - PROPRIEDADES GERAIS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS

Os resultados experimentais obtidos para as diferentes propriedades físico-químicas dos produtos extrusados são apresentados no Quadro 8.

1 - Grau de gelatinização (y_1)

a - Suscetibilidade enzimática

A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão preditivo, elaborado a partir dos resultados ex

Quadro 8 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO DE MANDIOCA EXTRUSADO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

EXPERIMENTO	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆	y ₇	y ₈
1	77,33	240	40	70	8,18	42,97	2,97	229
2	85,79	370	35	100	8,09	37,74	2,43	131
3	101,03	390	60	75	9,33	49,50	3,00	134
4	98,39	275	20	70	6,46	75,30	2,23	251
5	86,73	150	20	45	2,41	84,54	2,70	276
6	101,30	435	40	90	4,50	45,34	2,17	243
7	96,54	60	20	40	2,26	85,68	2,73	268
8	104,55	240	35	70	6,51	56,06	2,33	142
9	94,87	150	50	80	4,22	80,46	2,18	135
10	115,19	570	80	110	8,52	25,28	2,06	152
11	99,31	110	25	60	2,61	86,27	2,06	167
12	100,51	630	70	135	12,06	48,66	1,46	227
13	97,42	120	20	50	3,97	56,35	2,12	232
14	100,00	560	50	100	6,51	34,34	1,92	135
15	92,42	80	25	40	1,47	97,85	1,90	136
16	115,85	610	70	110	6,57	48,62	1,80	273
17	98,57	90	40	60	4,15	59,63	2,50	161
18	101,05	1270	85	150	10,00	40,46	2,00	135
19	98,55	340	70	135	6,77	22,30	2,27	303
20	93,26	160	10	40	1,88	80,65	1,52	234
21	97,00	530	55	115	10,94	34,06	2,60	174
22	105,70	335	40	60	3,50	87,83	2,28	230
23	101,05	520	60	80	10,72	44,14	3,40	157
24	111,29	650	70	120	10,11	30,62	2,25	227
25	103,59	550	70	135	8,61	48,25	2,37	166
26	91,73	500	35	80	9,18	47,14	2,33	164
27	112,12	420	40	80	7,71	51,79	2,30	233
28	100,00	400	50	85	7,90	56,33	2,60	176
29	102,30	450	50	80	7,65	53,28	2,35	185
30	117,95	300	60	100	7,60	58,07	2,50	125
31	104,27	350	50	70	7,87	41,12	2,42	223

y₁ = Grau de gelatinização (%)

y₂ = Viscosidade inicial ou viscosidade a frio (U. A.)

y₃ = Viscosidade a quente (U. A.)

y₄ = Viscosidade a frio após o cozimento (U. A.)

y₅ = Índice de absorção de água (g de gel/g matéria seca)

y₆ = Índice de solubilidade em água (%)

y₇ = Expansão (Ø do produto / Ø da matriz)

y₈ = Açúcares redutores (mg/100 g de amido)

perimentais para o grau de gelatinização (y_1) mostrou que nenhuma das variáveis é significativa (Quadro 9).

O uso da suscetibilidade enzimática como meio de se determinar o grau de gelatinização tem, muitas vezes, levado a resultados errôneos, devido à interferência de diferentes fatores (37). Isto observa-se, principalmente, em farinhas de cereais, quando as condições operacionais durante a extrusão não são suficientes para inativar as amilases endógenas (37) ou quando a complexação de proteínas e lipídeos com o amido diminui a suscetibilidade deste último (51).

No presente trabalho, não há enzimas endógenas presentes e o nível de lipídeos é muito baixo (0,1%) para que ocorra complexação e assim sendo, o método de suscetibilidade enzimática poderia ser considerado como um bom método para estimar a gelatinização.

O fato, porém, de que nenhuma das variáveis tenha se mostrado significante, levaria às seguintes hipóteses:

1) Como o grânulo de amido de mandioca é relativamente frágil, rompendo-se facilmente com o tratamento térmico, as condições operacionais aqui empregadas, mesmo as mais brandas, seriam suficientes para destruir a sua estrutura, não havendo diferenças sensíveis de um tratamento para outro.

2) Apesar de haver diferenças nos efeitos causados ao grânulo de amido pelos diferentes tratamentos, estas não foram tão significativas ao ponto de influir no grau de suscetibilidade enzimática. Ou seja, desde que o método utilizado para medir o nível de gelatinização se baseia no ataque da enzima ao grânulo durante 30 minutos, é possível que, mes

Quadro 9 - Análise de variância para y_1 = grau de gelatinização (%)

$$\begin{aligned}\hat{y}_1 = & 95,83 + 7,15 x_1 + 1,65 x_2 + 0,39 x_3 + 20,33 x_4 - \\ & - 0,18 x_1^2 - 0,002 x_2^2 - 0,001 x_3^2 - 0,007 x_4^2 - 0,01 x_1 x_2 + \\ & + 0,01 x_1 x_3 + 0,39 x_1 x_4 - 0,0001 x_2 x_3 - 0,10 x_2 x_4 - \\ & - 0,06 x_3 x_4\end{aligned}$$

Média das respostas	100,18
Erro Padrão	8,06
R^2	0,5472
Coeficiente de variação	0,0804

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	699,99	0,3048	2,69	0,0687
Quadrática	4	281,87	0,1227	1,08	0,3972
Interação	6	274,95	0,1197	0,71	0,6501
Regressão	14	1256,81	0,5472	1,38	0,2656

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	611,90	61,19	0,858	0,6050
Erro puro	6	427,98	71,33		
TOTAL	16	1039,88	64,99		

FATOR	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	418,87	83,77	1,29	0,3169
x_2	5	428,83	85,77	1,32	0,3052
x_3	5	200,51	40,10	0,62	0,6887
x_4	5	527,48	105,49	1,62	0,2105

mo as menores modificações causadas pela extrusão, tenham sido suficientes para permitir altos níveis de hidrólise.

A fragilidade do amido de mandioca frente às condições da extrusão já foi constatada por MERCIER *et alii* (44) que, através da difração de raios-X, verificaram que ele perde sua estrutura cristalina, quando processado a temperaturas tão baixas quanto 70°C, com 22% de umidade, num extrusor de dupla rosca (Creusot-Loire BC-45). No caso deste trabalho, em que foi empregado um extrusor de rosca única, com consequente alta taxa de cisalhamento, é de se esperar que os efeitos tenham sido mais acentuados.

b - Cinética enzimática

Para estudar melhor a suscetibilidade enzimática realizaram-se teste cinéticos, à mesma temperatura e com as mesmas concentrações empregadas na determinação do grau de gelatinização.

Estes comprovaram que, realmente, as diferenças entre as amostras são pequenas, razão pela qual escolheu-se três delas, com diferentes teores de umidade, para exemplificar o comportamento geral frente ao ataque enzimático.

A Figura 4, apresenta as curvas de conversão do amido em glicose, em função do tempo, para amido de mandioca que foi extrusado com 15, 21 e 27% de umidade (160°C, 130 rpm e matriz de 4 mm).

No caso dessas amostras, um tempo de 30 - 40 minutos é suficiente para se conseguir 96 - 98% de hidrólise do amido. Por outro lado, o amido cru apresentou apenas 10% de conversão em 180 minutos, sendo necessário um tempo de 12 horas para se conseguir o mesmo rendimento dos extrusados.

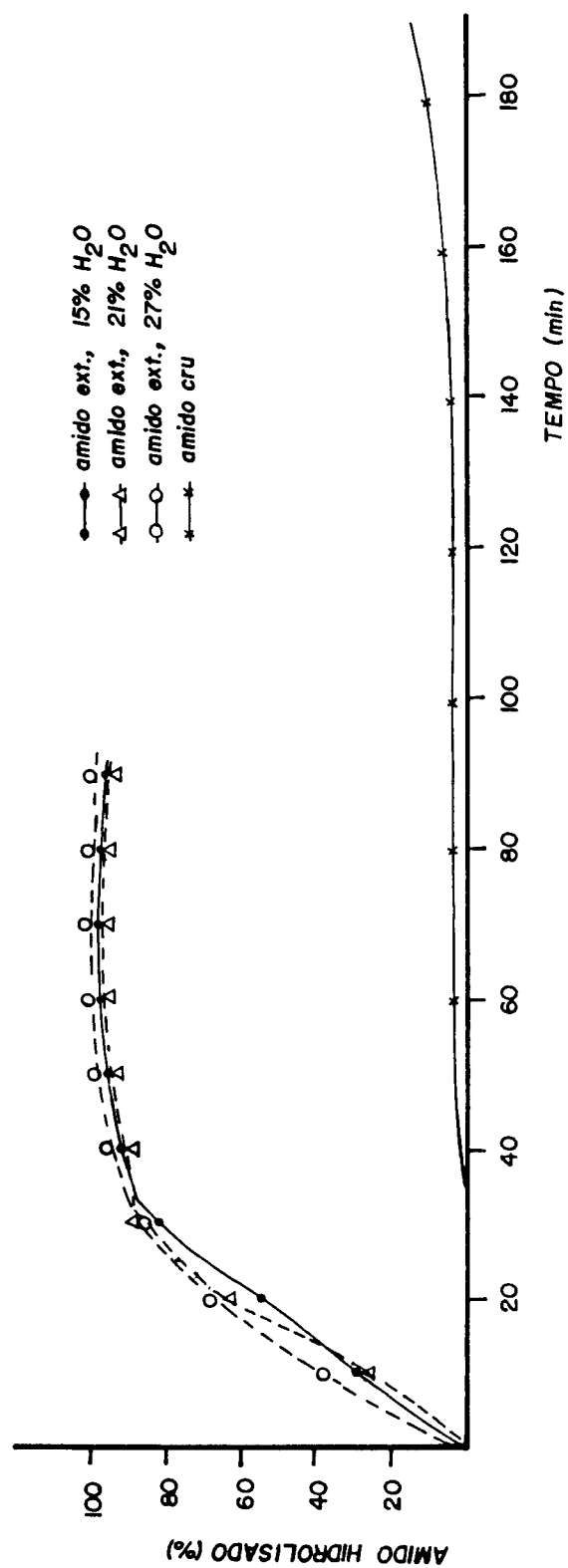


Figura 4 - Hidrólise do amido de mandioca com glucoamilase (20 mg de amido, b.s., 30 ml de tampão acetato, pH 4,5, 0,2 g de glucoamilase, 40°C). Amidos extrusados a 160°C, 130 rpm e matriz de 4 mm, com diferentes unidades.

Verificou-se também, que as pequenas diferenças de degradação das amostras extrusadas, se notam apenas na fase inicial da hidrólise sendo que, praticamente, o mesmo grau de conversão final foi conseguido em todos os casos.

Estes resultados também comprovam que, realmente, a energia aplicada nas diferentes condições experimentais, mesmo nas mais brandas, foi suficiente para provocar intensa degradação do amido, sem que houvesse diferenças significativas na medida do grau de gelatinização.

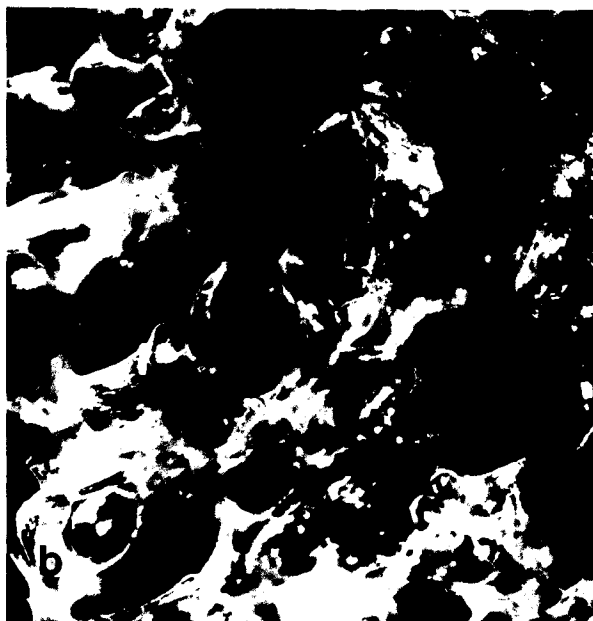
c - Microscopia eletrônica

As amostras de amido extrusado foram inicialmente examinadas ao microscópio estereoscópico, a fim de comprovar os efeitos causados pela extrusão, e, depois, estudadas por microscopia eletrônica de varredura. Algumas das micrografias obtidas são apresentadas na Figura 5.

Na correspondente ao amido cru (a) é possível observar a presença de grânulos de amido intactos de diferentes tamanhos e de forma globular. Já no caso das amostras extrusadas (b, c, d, e, f), verifica-se a ausência de grânulos intactos ou parcialmente desintegrados.

Isto vem reforçar a idéia de que a extrusão, mesmo nas condições mais "brandas", provocou alterações profundas no amido, destruindo sua estrutura e tornando-o suscetível ao ataque enzimático.

A observação dos extrusados aos microscópios permitiu verificar também, que as diferenças entre eles são relacionadas com a espessura das paredes que circundam as cavidades de ar e a distribuição mais ou menos homogênea destas cavidades. O amido extrusado a 220°C, 130 rpm, com 21% de



água e matriz de 4 mm (micrografia b) foi o que apresentou menor espessura da parede e melhor distribuição das cavidades, o que lhe conferiu um aspecto macroscópico esponjoso e friável.

Em outros casos (c, d, e, f) as paredes são mais espessas e de aparência vítrea. O tipo de estrutura formado pela evaporação da água e retrogradação do amido é importante para determinar o comportamento do material extrusado, quando submetido a um processo posterior de moagem.

2 - Viscosidade a frio (y_2)

O modelo preditivo elaborado para esta resposta (eq. 1) é estatisticamente significativo ao nível $p = 0,003$ e explica 79,36% da variação de y_2 (Quadro 10). Isto permitiria considerá-lo um bom modelo (31), não fosse o fato de apresentar também uma "falta de ajustamento" significativa. Embora essa significância seja baixa ($p = 0,04$), ela indica que a equação deve ser empregada com cautela e que, provavelmente, seria necessário controlar alguma outra variável do processo, para que o modelo fosse melhorado.

O estudo da contribuição de cada fator para a variação de y_2 (Quadro 10) mostrou que apenas o teor de umidade é importante ($p = 0,0002$).

Com base nesse resultado poderia ser sugerida a reformulação do modelo matemático, eliminando as variáveis não significantes porém, nesse caso, a "falta de ajustamento" aumentaria muito, razão pela qual optou-se pela utilização da equação polinomial completa.

Desde que o modelo de regressão apresenta as limitações apontadas, poderia ser utilizado mais no sentido

Quadro 10 - Análise de variância para y_2 = viscosidade a frio
(U. A.)

$$\begin{aligned}\hat{y}_2 = & 1672,08 - 240,97 x_1 + 28,41 x_2 + 1,01 x_3 - 842,88 x_4 + \\ & + 3,86 x_1^2 - 0,08 x_2^2 - 0,03 x_3^2 + 11,01 x_4^2 - 0,11 x_1 x_2 + \\ & + 0,33 x_1 x_3 + 29,79 x_1 x_4 - 0,02 x_2 x_3 + 0,54 x_2 x_4 + \\ & + 0,62 x_3 x_4\end{aligned}\quad \text{eq. 1}$$

Média das respostas	382,42
Erro Padrão	151,39
R^2	0,7936
Coeficiente de Variação	0,3959

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	1020746	0,5746	11,13	0,0002
Quadrático	4	227833	0,1282	2,59	0,0552
Interação	6	161312	0,0908	1,17	0,3682
Regressão	14	1409891	0,7936	4,39	0,0030

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	322931	32293,12	4,427	0,0411
Erro Puro	6	43771,43	7295,24		
TOTAL	16	366703	22918,92		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	1118465	223693	9,76	0,0002
x_2	5	177843	35568,63	1,55	0,2297
x_3	5	80240,05	16048,01	0,70	0,6313
x_4	5	177161	35432,26	1,55	0,2314

de estabelecer a tendência da resposta do que de predizer um valor exato, sob determinadas condições. Com esse intuito, o modelo foi empregado para se traçar as curvas que permitem visualizar o efeito da umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a frio (Figura 6)

Observa-se que aumentos no teor de umidade provocam aumento na viscosidade, sendo este efeito praticamente linear e mais acentuado quando a temperatura, velocidade de parafuso e diâmetro da matriz assumem valores máximos (curva B). Comparando os efeitos provocados pelas condições A e B, observa-se que, para baixos teores de umidade, as condições B originam produtos com menor viscosidade enquanto que, com altos níveis de umidade, acontece o contrário.

A viscosidade a frio dos amidos extrusados é sempre superior à do amido cru, em virtude da gelatinização provocada pelo processamento. O amido gelatinizado absorve água sem necessidade de um tratamento térmico prévio e assim, quanto maior for o grau de gelatinização, maior será a viscosidade a frio (22).

Por outro lado, se além da gelatinização, ocorrer também destrinização do amido, a viscosidade irá diminuir, porque a capacidade de retenção de água tem uma relação inversa com o tamanho das moléculas de amilose e amilopectina (26).

Com base nestas observações e nas considerações feitas em relação ao grau de gelatinização (item 1), pode-se concluir que os resultados obtidos indicam que, a medida que diminui o teor de umidade, aumenta o nível de degradação do amido (gelatinização + despolimerização), em consequência do grande atrito mecânico.

Com relação à diferença entre as curvas A e

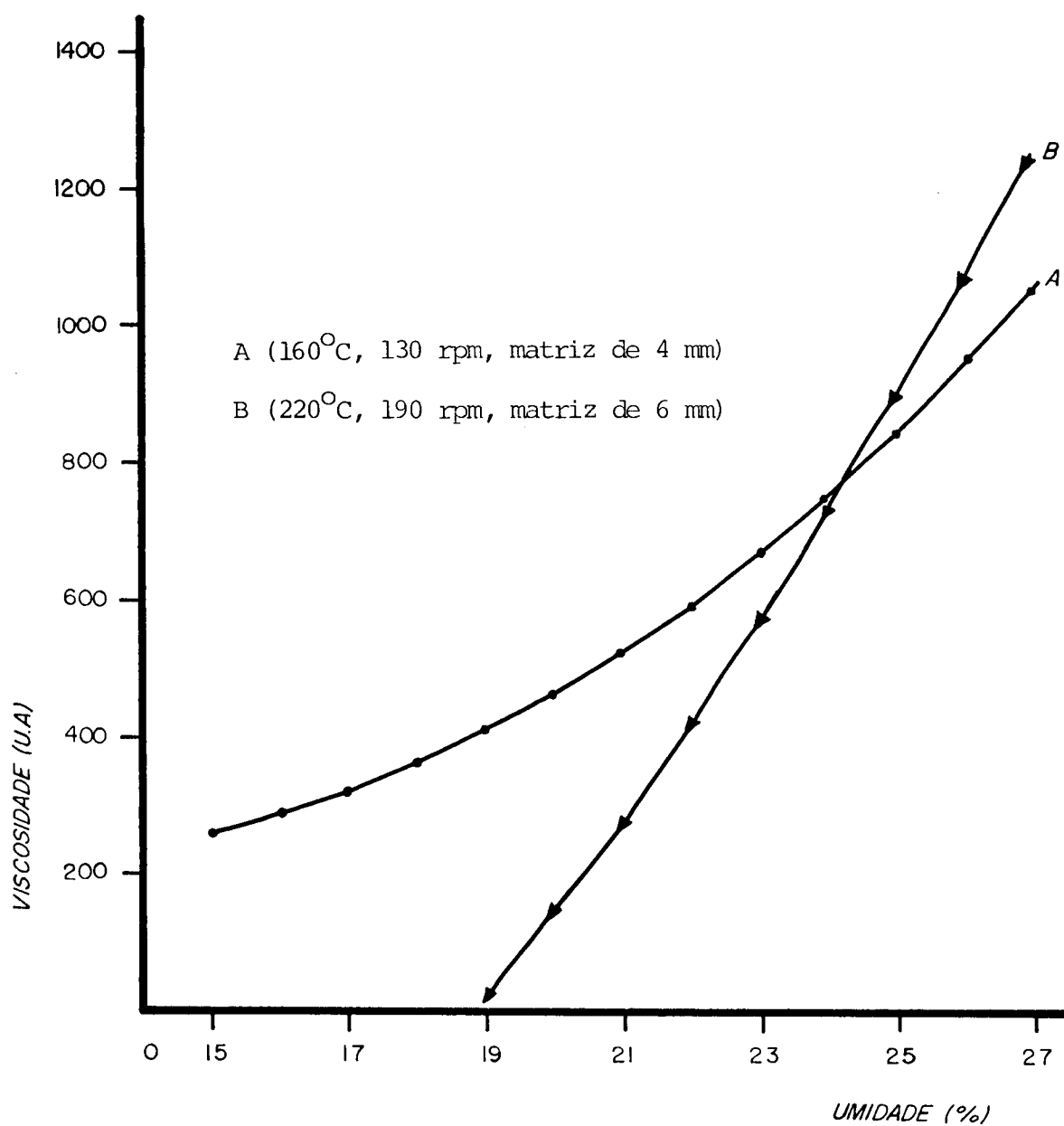


Figura 6 - Efeito do teor de umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a frio (25°C)

B (Figura 6) haveria vários aspectos a considerar. Em primeiro lugar, ao aumentar a velocidade do parafuso e o diâmetro da matriz, esta-se diminuindo o tempo de residência, o que implica numa diminuição da degradação. Por outro lado, o aumento da temperatura vai aumentar a velocidade das reações químicas. Assim sendo, quando o teor de umidade é baixo, a viscosidade em B é menor do que em A, porque tem-se o efeito aditivo da degradação térmica e mecânica, embora o tempo de residência seja menor. Em altas umidades, porém, a degradação mecânica é baixa, devido ao efeito lubrificante da água e por isso, os danos provocados ao amido são menores tendo-se assim a viscosidade em B maior do que em A.

EL-DASH *et al* (22) e OWUSU-ANSAH *et al* (48), em experimentos com amido de milho, também constataram que a umidade é a principal variável responsável pela viscosidade a frio embora outras, como a temperatura e rpm, também tenham sido significantes.

Na Figura 7, pode-se observar os amilogramas de amostras processadas com diferentes teores de umidade, mantendo constantes as demais variáveis. Em todos os casos, a amostra com maior teor de umidade apresentou viscosidade elevada, típica de um produto gelatinizado enquanto que, as baixas viscosidades das amostras com menor umidade, indicariam quebra de polímeros

Os amilogramas confirmam, também, que não há grânulos intactos em nenhuma das amostras pois, se existissem, deveria aparecer um pico na faixa de 58 - 70°C, como ocorre no amido cru (Amilog.A), em consequência do entumescimento provocado pela gelatinização.

Observações semelhantes quanto ao comportamento no viscoamilógrafo foram feitas por GOMEZ e AGUILERA (26),

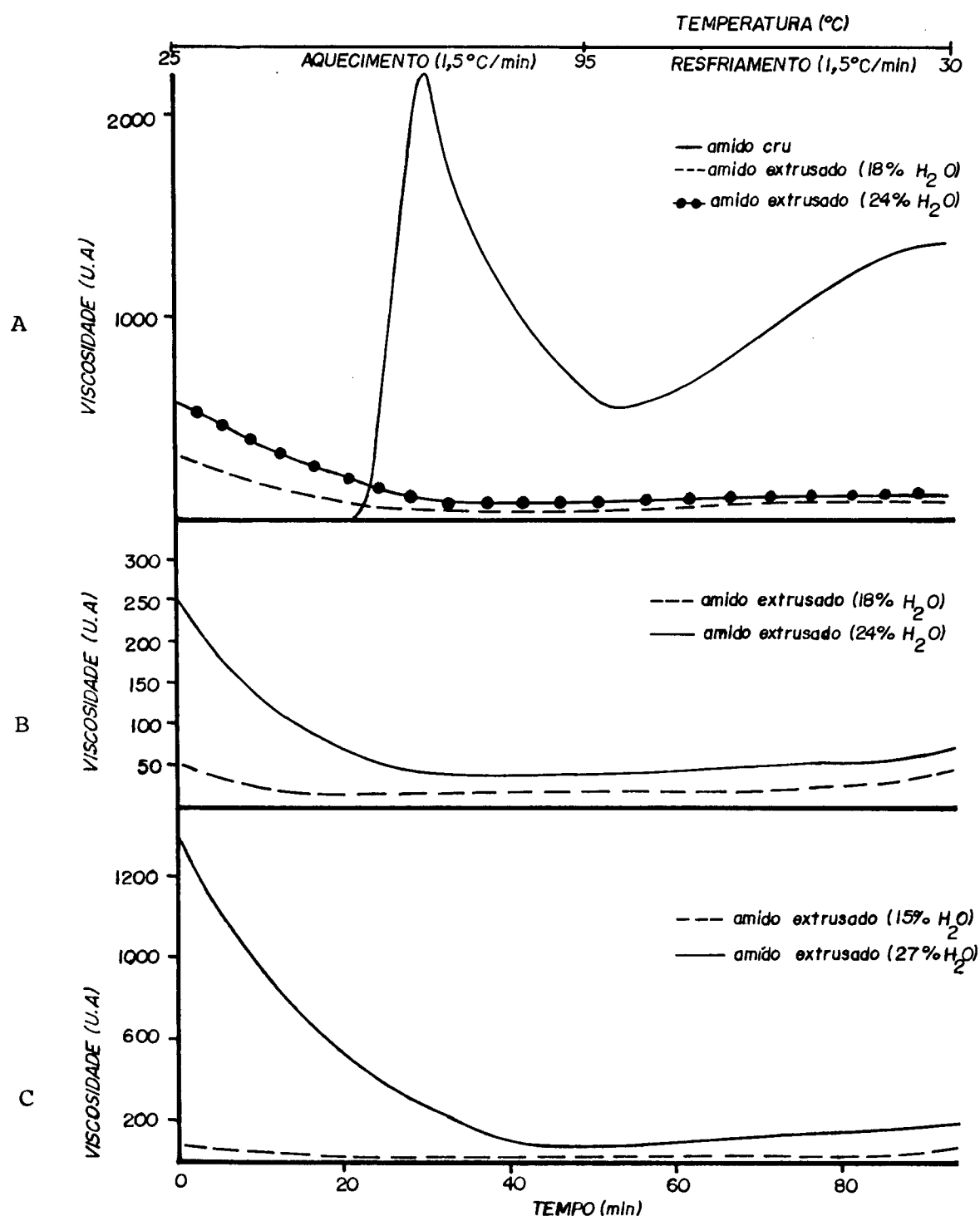


Figura 7 - Viscosidade Brabender do amido de mandioca cru e extrusado em diferentes condições experimentais. A) 130°C, 100 rpm, matriz 5 mm; B) 190°C, 160 rpm, matriz 3 m; C) 160°C, 130 rpm, matriz 4 mm.

que estudaram o efeito do teor de umidade nas propriedades físico-químicas do amido de milho.

A viscosidade a frio é uma importante propriedade quando, como neste caso, se pretende utilizar o produto em processos fermentativos em que se irá realizar, conjuntamente, as operações de sacarificação e fermentação. Isto porque, na temperatura utilizada, de 30 a 32°C, a suspensão de amido deve apresentar baixa viscosidade, a fim de evitar problemas reológicos (37).

Dentro desse critério, seria recomendável a utilização dos produtos extrusados com baixo teor de umidade, por apresentarem os menores valores de viscosidade a frio.

3 - Viscosidade a quente (95°C) - y_3

A viscosidade a quente é uma propriedade que está diretamente relacionada com o nível de degradação sofrida pelo grânulo de amido. Quando a estrutura do grânulo é destruída, ele perde sua capacidade de inchar quando aquecido em água e, conseqüentemente, apresenta baixa viscosidade a 95°C.

Conforme EL-DASH *et al* (22), que extrusaram amido de milho, no mesmo extrusor Brabender aqui empregado, a viscosidade a quente é função do teor de umidade, da temperatura e da velocidade do parafuso. Nossos dados experimentais, porém, dão origem a um modelo de regressão (Equação 2), cuja ANOVA indica que apenas o teor de umidade é variável significativa ($p = 0,03$) e, em relação a esta, só os efeitos lineares ($p = 0,01$) devem ser considerados (Quadro 11).

Esta equação, embora apresente falta de ajustamento não significativa ($p = 0,15$) explica apenas 65,17% da variabilidade total, ou seja, uma grande parte da variação

Quadro 11 - Análise de variância para y_3 = viscosidade a quente, 95°C (U.A.)

$$\begin{aligned}\hat{y}_3 = & 334,65 - 20,28 x_1 + 1,29 x_2 - 0,90 x_3 - 67,32 x_4 - \\ & - 0,09 x_1^2 - 0,005 x_2^2 - 0,003 x_3^2 + 1,49 x_4^2 - 0,007 x_1 x_2 + \\ & + 0,005 x_1 x_3 + 3,33 x_1 x_4 - 0,003 x_2 x_3 - 0,02 x_2 x_4 - \\ & - 0,04 x_3 x_4\end{aligned}\quad \text{eq. 2}$$

Média das respostas	46,61
Erro Padrão	15,97
R^2	0,6517
Coeficiente de Variação	0,3426

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	4429,17	0,3779	4,34	0,0145
Quadrático	4	1014,59	0,0866	0,99	0,4390
Interação	6	2193,75	0,1872	1,43	0,2625
Regressão	14	7637,51	0,6517	2,17	0,0734

RESÍDUOS	GL	SQ	QM	F	p
Falta de Ajuste	10	3260,41	326,04	2,382	0,1502
Erro Puro	6	821,43	136,90		
TOTAL	16	4081,84	255,11		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	4231,72	846,34	3,32	0,0303
x_2	5	1521,35	304,27	1,19	0,3563
x_3	5	1523,74	304,75	1,19	0,3555
x_4	5	2511,24	502,25	1,97	0,1386

permanece inexplicada. Em vista disso, valem aqui as mesmas considerações feitas para o modelo de y_2 e a equação será empregada apenas para estudar a tendência da variação de y_3 .

Desde que só o teor de umidade é importante, a Figura 8 representa a dependência da viscosidade a quente em relação a essa variável, enquanto todas as outras são mantidas no nível zero ($x_2 = 160^\circ\text{C}$; $x_3 = 130 \text{ rpm}$; $x_4 = 4 \text{ mm}$).

Observa-se, também aqui, um efeito quase linear, com aumentos de umidade ocasionando aumentos na viscosidade a quente. Este resultado está coerente com as observações feitas anteriormente, sobre a degradação do amido, pois indicam que, em umidades mais baixas, o amido apresentou menor condição de entumescimento quando aquecido, o que é um índice de maior degradação. Estas observações também foram relatadas para outras matérias-primas (22, 26, 30).

Para efeito de utilização do amido para fermentação, nas condições propostas neste trabalho, a viscosidade a quente não apresenta aplicação direta, servindo apenas como mais um parâmetro elucidativo das modificações causadas pela extrusão. Por outro lado, esta propriedade é importante para o emprego do amido para outros fins, como por exemplo, na formulação de alimentos.

4 - Viscosidade a frio após o cozimento (y_4)

A viscosidade final, ou viscosidade a frio após o cozimento, é uma medida da retrogradação do amido e, em produtos extrusados, vai depender das modificações que ocorrem nas estruturas do grânulo e das moléculas.

O efeito das variáveis da extrusão sobre a viscosidade final é vista na análise estatística do modelo

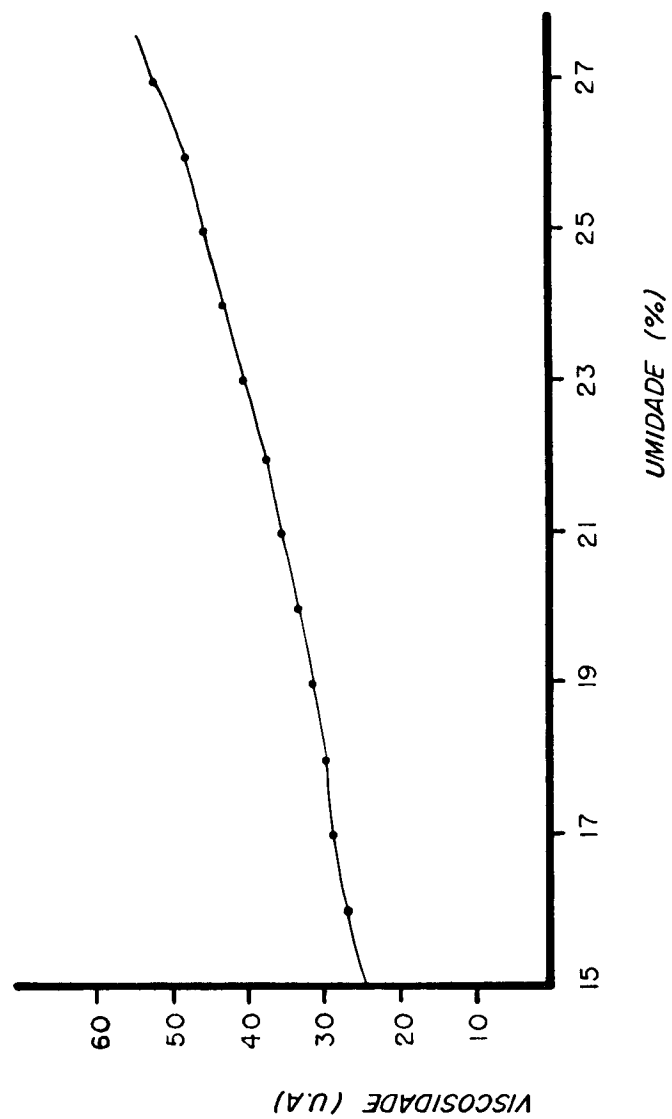


Figura 8 - Efeito da umidade da matéria-prima sobre a viscosidade a quente (95°C) (Amido extrusado a 160°C, 130 rpm e matriz 4 mm).

preditivo que é apresentada no Quadro 12. O modelo (Equação 3), explica 71,35% da variação de y_4 e desde que o desvio da regressão (falta de ajustamento) não é significativo, ele é considerado satisfatório. Contudo, 18,35% da variação ainda permanece inexplicado, razão pela qual cabem, também aqui, as mesmas considerações feitas nos casos de y_2 e y_3 , com a ressalva de que, neste caso, o modelo pode ser usado com mais segurança.

Ainda de acordo com a ANOVA, apenas os efeitos lineares são significantes ($p = 0,0006$) e, entre estes, só a variável x_1 ($p = 0,007$) deveria ser considerada. A simplificação do modelo, porém, iria reduzir o coeficiente de determinação múltipla (R^2) de 0,7135 para 0,3861, o que não é recomendável (20).

Assim sendo, a equação completa foi utilizada para se estabelecer a relação entre viscosidade final e umidade, mantendo as variáveis temperatura, rpm e diâmetro da matriz no nível do ponto central, isto é, 160°C, 130 rpm e 4 mm respectivamente (Figura 9)

Verifica-se que a viscosidade aumenta quase que linearmente com o teor de umidade. Isto indicaria que, em valores baixos de umidade, ocorreu redução do tamanho das moléculas, em consequência do maior atrito mecânico. Esta redução diminuiu a capacidade de retrogradação, resultando numa viscosidade baixa. Por outro lado, quando o teor de umidade é maior, a ação lubrificante da água reduziria o atrito diminuindo, ou mesmo impedindo, a despolimerização.

Assim, as observações sobre o efeito da umidade na viscosidade após o cozimento são semelhantes as verificadas em relação ao efeito da umidade sobre a viscosidade a frio e a viscosidade a quente.

Quadro 12 - Análise de variância para y_4 = viscosidade a frio após o cozimento (U.A.)

$$\begin{aligned}\hat{y}_4 = & 302,21 - 15,07 x_1 + 0,28 x_2 - 0,13 x_3 - 57,50 x_4 + \\ & + 0,10 x_1^2 - 0,04 x_2^2 - 0,004 x_3^2 - 0,36 x_4^2 + 0,01 x_1 x_2 + \\ & + 0,04 x_1 x_3 + 2,60 x_1 x_4 + 0,0003 x_2 x_3 + 0,11 x_2 x_4 - \\ & - 0,03 x_3 x_4\end{aligned}\quad \text{eq. 3}$$

Média das respostas	85,00
Erro Padrão	22,27
R^2	0,7135
Coeficiente de Variação	0,2620

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	17604,17	0,6355	8,87	0,0006
Quadrático	4	701,04	0,0253	0,35	0,8379
Interação	6	1459,37	0,0527	0,49	0,8061
Regressão	14	19764,58	0,7135	2,85	0,0239

RESÍDUOS	GL	SQ	QM	F	p
Falta de Ajuste	10	5085,42	508,54	1,071	0,4887
Erro Puro	6	2850,00	475,00		
TOTAL	16	7935,42	495,96		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	11903,15	2380,63	4,80	0,0072
x_2	5	2855,95	570,79	1,15	0,3748
x_3	5	3553,95	710,79	1,43	0,2656
x_4	5	2934,53	586,91	1,18	0,3603

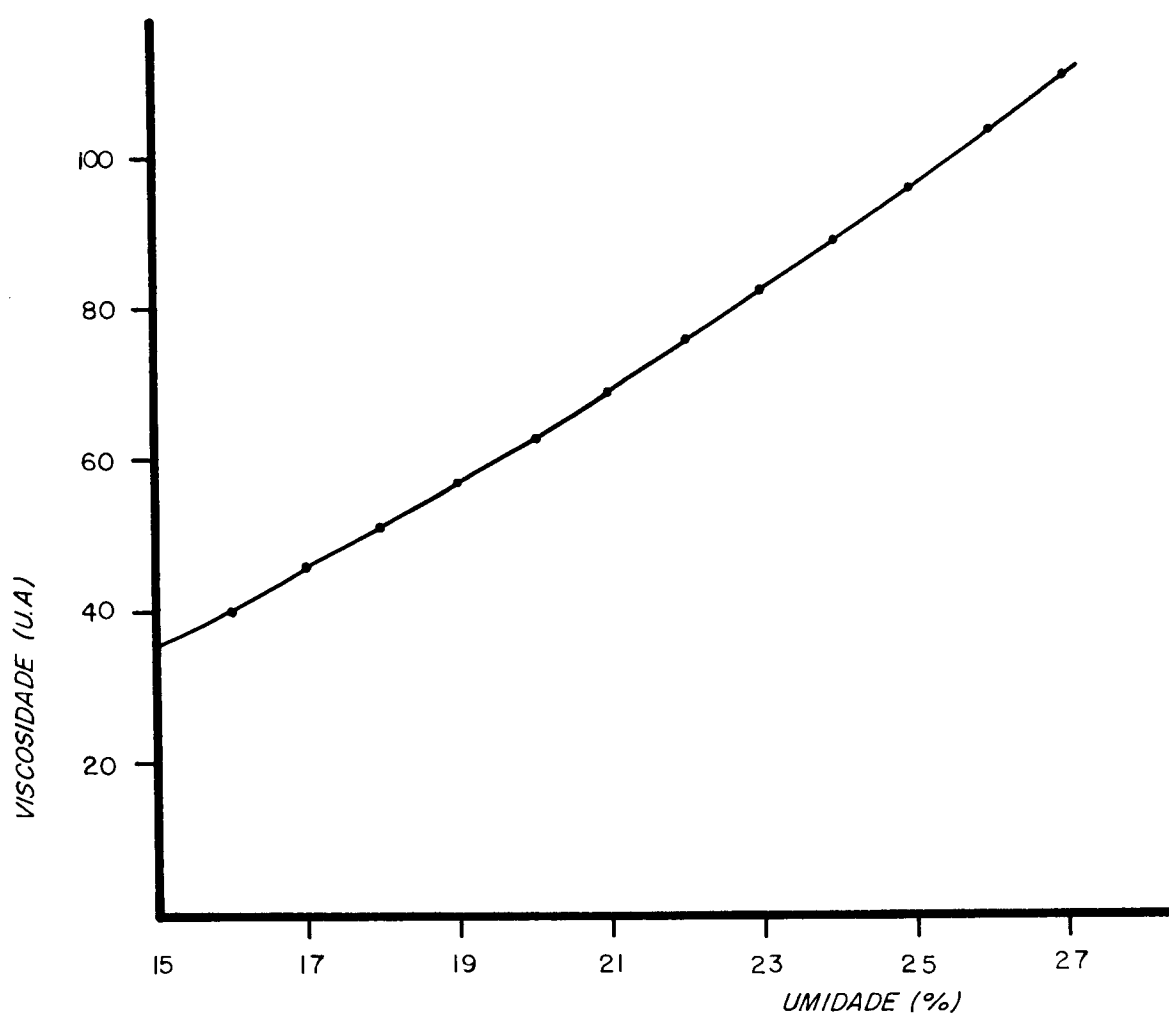


Figura 9 - Efeito da umidade da matéria-prima na viscosidade a frio após o cozimento (30°C) (Amido extrusado a 160°C e 130 rpm com matriz de 4 mm).

Da mesma maneira que a viscosidade a quente, esta propriedade também não apresenta uma aplicabilidade direta em relação ao processo posterior de fermentação, mas é importante para o uso do amido de mandioca extrusado para outras finalidades, tais como formulação de alimentos e usos industriais.

5 - Índice de absorção de Água (y_5)

O índice de absorção de água (IAA), assim como a viscosidade a frio, depende da disponibilidade de grupos hidrofílicos para ligar-se a moléculas de água e da capacidade de formação de gel das macromoléculas (25). Os grupos hidrofílicos disponíveis aumentam com o grau de gelatinização, enquanto que a capacidade de formação de gel diminui com a dextrinização.

De acordo com os dados experimentais, foi estabelecido o modelo de regressão completo, que aparece no Quadro 13. A partir da ANOVA desse modelo, eliminou-se os termos com significância inferior a 5%, dando origem ao modelo reajustado apresentado no Quadro 13-A, Equação 5.

A adequabilidade do modelo simplificado é dada pelo coeficiente de determinação múltipla ($R^2 = 0,7052$) e pela não significância da falta de ajustamento do resíduo. Dada a complexidade do processo de extrusão, pode ser considerado um bom modelo, porém deve ser empregado com cautela.

Ainda de acordo com a ANOVA (Quadro 14) verifica-se que os fatores que mais afetaram o IAA foram a velocidade do parafuso ($p = 0,0003$), a umidade ($p = 0,0008$) e a função quadrática da temperatura ($p = 0,0033$).

Quadro 13 - Análise de variância para y_5 = índice de absorção de água (g de gel/g de matéria seca)

$$\begin{aligned} \hat{y}_5 = & 3,81 + 0,20 x_1 + 0,33 x_2 - 0,10 x_3 - 12,19 x_4 - 0,05 x_1^2 - \\ & - 0,001 x_2^2 - 0,0005 x_3^2 + 0,35 x_4^2 + 0,005 x_1 x_2 + 0,002 x_1 x_3 + \\ & + 0,37 x_1 x_4 - 0,0001 x_2 x_3 - 0,004 x_2 x_4 + 0,01 x_3 x_4 \quad \text{eq. 4} \end{aligned}$$

Média das respostas	6,72
Erro Padrão	1,72
R^2	0,8140
Coeficiente de Variação	0,2566

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	126,2772	0,4933	10,61	0,0002
Quadrático	4	54,0565	0,2112	4,54	0,0122
Interação	6	28,0373	0,1095	1,57	0,2194
Regressão	14	298,3710	0,8140	5,00	0,0015

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	45,5632	4,5563	13,342	0,0024
Erro Puro	6	2,0490	0,34149524		
TOTAL	16	47,6122	2,9758		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	86,2443	17,2489	5,80	0,0031
x_2	5	46,3594	9,2719	3,12	0,0375
x_3	5	77,3707	15,4741	5,20	0,0051
x_4	5	27,8528	5,5706	1,87	0,1556

Quadro 13-A - Análise de variância para $y'_5 = \text{IAA}$ (g de gel/g de matéria seca). Modelo reajustado

$$\hat{y}_5 = 42,58 + 1,87 x_1 + 0,33 x_2 + 0,06 x_3 - 0,06 x_1^2 - 0,001 x_2^2 - 0,005 x_3^2 - 0,005 x_1 x_2 - 0,002 x_1 x_3 - 0,0001 x_2 x_3 \quad \text{eq. 5}$$

Média das respostas	6,72
Erro Padrão	1,89
R^2	0,7052
Coeficiente de variação	0,2820

FONTE	GL	SQ	QM	F	p
Regressão	9	180,5182	20,0575	6,58	0,0006
Linear	3	125,8946	41,9732	11,68	0,0001
Quadrático	3	50,5883	16,8539	4,69	0,0117
Interação	3	4,0353	1,3296	0,37	0,0724
Resíduo	21	75,4649	3,5936		
TOTAL	30	255,9831			

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	67,1322	16,7830	4,67	0,0075
x_2	4	49,1438	12,2859	3,42	0,0266
x_3	4	74,9360	18,7340	5,21	0,0045

Quadro 14 - Significância e contribuição das variáveis da extrusão para o IAA do amido de mandioca extrusado

VARIÁVEIS INDEPENDENTES (a)	SIGNIFICÂNCIA (p)	PORCENTAGEM DE CONTRIBUIÇÃO PARA R^2 (b)
x_1	0,0008	21,64
x_2	0,03483	1,29
x_3	0,0003	26,25
x_1^2	0,2958	1,62
x_2^2	0,0033	15,46
x_3^2	0,1811	2,68
x_1x_2	0,3604	1,23
x_1x_3	0,6783	0,25
x_2x_3	0,7915	0,10
R^2 para a regressão	0,0006	70,52

(a) - x_1 = unidade; x_2 = temperatura; x_3 = velocidade do parafuso.

(b) - % R^2 = soma dos quadrados do fator. 100/soma total dos quadrados

Os diagramas de superfície de resposta, corres
pondentes ao modelo, aparecem na Figura 10. Neles é possível
estudar o efeito da umidade da matéria-prima, da temperatura
e da velocidade do parafuso no índice de absorção de água dos
extrusados.

O IAA apresenta um ponto estacionário de máxim
o, dentro da região experimental, cujo valor pode ser calcul
lado com o uso da equação de regressão, e que corresponde a
10,59 g de gel/g de matéria seca. Este valor é obtido nas seg
uintes condições experimentais:

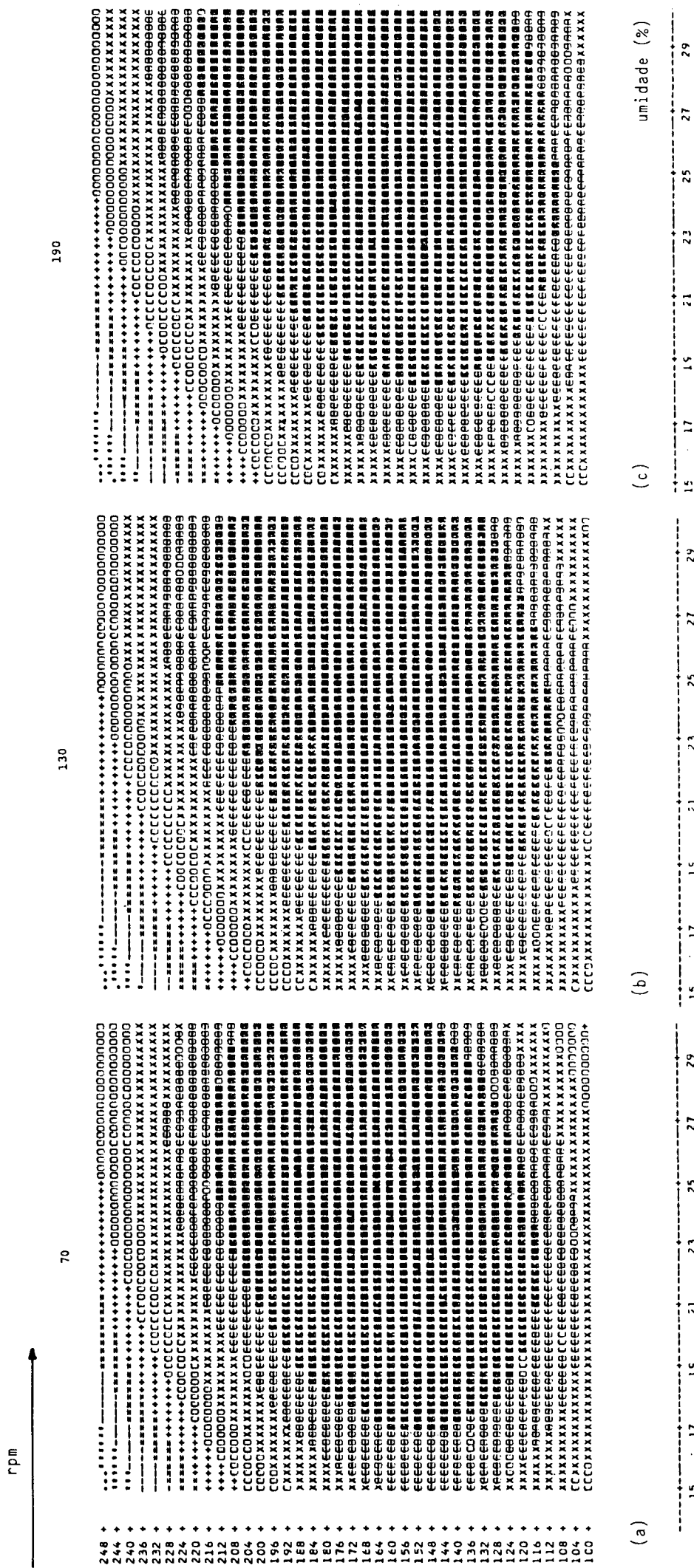
$$x_1 = 24,69\% \text{ de umidade}$$

$$x_2 = 164,5^{\circ}\text{C}$$

$$x_3 = 85,5 \text{ rpm}$$

Observa-se nos diagramas, que um afastamento
da região de máximo, em qualquer direção, por variações no
teor de umidade, na temperatura ou em ambas, provoca diminuiç
ção do IAA. Ademais, a medida que aumenta a velocidade do par
afuso, de 70 para 130 e para 190 rpm (Figura 10 a, b e c) a
região de máximo se desloca no sentido em que aumenta o teor
de umidade. Para qualquer combinação da umidade e temperatur
a, o IAA será menor quanto maior a velocidade do parafuso.

É interessante ressaltar que produtos com o
mesmo IAA podem ser obtidos com várias combinações diferentes
das variáveis, ou seja, o IAA de um amido extrusado a 120°C,
com 17% de umidade será igual ao de outro processado a 220°C,
25% de umidade (Figura 10 a). Isto permite maiores possibilid
dades de escolha entre diferentes condições operacionais, o
que é de grande importância quando se pretende obter um produt
o com uma série de características, que nem sempre são inin



fluenciadas de maneira igual pelas variáveis.

Com base nas superfícies de resposta apresentadas pode-se deduzir que, quando o teor de umidade é alto (superior a 20%) e a temperatura tem valores intermediários, a desintegração do amido é grande, liberando as macromoléculas que irão absorver água. Assim, o IAA é alto. Por outro lado, com baixo conteúdo de umidade, o atrito mecânico é grande e o grau de degradação do amido é maior, com consequente diminuição do IAA.

Quando se aumenta a temperatura, a degradação térmica soma-se à degradação mecânica e o IAA é ainda mais baixo (43, 45).

No caso da amostra conter alto teor de umidade, mesmo em temperaturas mais altas, o nível de degradação será menor, devido à ação lubrificante da água. Provavelmente, restam ainda agregados de moléculas de amido ligadas por pontes de hidrogênio e por isso, o IAA é maior (15).

A diminuição do IAA, em função do aumento da velocidade do parafuso deve ser consequência do aumento da taxa de cisalhamento quando aumenta o rpm.

O comportamento verificado para o IAA em função da temperatura é similar ao já relatado por MERCIER *et al.* (44) que também extrusaram amido de mandioca. Contudo, os valores absolutos diferem e não podem ser comparados porque eles utilizaram um extrusor de dupla rosca no qual, provavelmente, a fricção mecânica é inferior à do extrusor de rosca única aqui empregado (62).

Os resultados de outros pesquisadores, que estudaram diferentes matérias-primas também apresentam pontos comuns com os do amido de mandioca. Por exemplo, OWUSU-ANSAH *et al.* (48) concluíram que o IAA do amido de milho extrusado

é função da umidade, temperatura e rpm, sendo que o valor máximo é conseguido a 100°C, 23% de umidade e 90 rpm. Quando estas variáveis assumem valores mais altos, o IAA é menor.

MERCIER e FEILLET (45) relatam que amidos de milho, trigo e arroz apresentam um aumento do IAA com a temperatura até um máximo, diminuindo a seguir. Este máximo ocorre por volta de 180°C. O teor de umidade tem uma correlação direta com o IAA.

LINKO *et alii* (38) também constataram o aumento do IAA em função do teor de umidade em experimentos com amido de cevada, o mesmo acontecendo com GOMEZ e AGUILERA (26), para amido de milho.

6 - Índice de solubilidade em água (y_6)

O ISA é um parâmetro que reflete a degradação total sofrida pelo grânulo de amido, ou seja, a somatória dos efeitos da gelatinização e da dextrinização. De acordo com OLKKU *et al* (47), o ISA aumenta com o aumento da "severidade" do tratamento.

Com base nos dados experimentais já apresentados no Quadro 8, foi ajustado um modelo de regressão, incluindo todas as variáveis estudadas (Quadro 15). Este apontou a significância do teor de umidade (x_1) e da temperatura (x_2) mas apresentou também uma falta de ajuste significativa ao nível de 1%.

Incorporando os efeitos das variáveis não significantes ao resíduo e recalculando a análise de variância (Quadro 15-A) resulta que os termos lineares de x_1 e x_2 continuam sendo significantes ($p = 0,00006$), o mesmo acontecendo com a equação de regressão completa ($p = 0,0072$). Embo

Quadro 15 - Análise da variância para $y_6 = \text{ISA } (\%)$

$$\begin{aligned} \hat{y}_6 = & -94,85 + 2,36 x_1 - 0,94 x_2 + 0,69 x_3 + 73,22 x_4 + 0,16 x_1^2 + \\ & + 0,002 x_2^2 + 0,004 x_3^2 - 1,76 x_4^2 + 0,02 x_1 x_2 - 0,05 x_1 x_3 - \\ & - 2,42 x_1 x_4 - 0,0002 x_2 x_3 + 0,06 x_2 x_4 - 0,15 x_3 x_4 \quad \text{eq. 6} \end{aligned}$$

Média das respostas	55,15
Erro Padrão	14,30
R^2	0,7310
Coeficiente de Variação	0,2594

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	6587,2910	0,5412	8,05	0,0009
Quadrático	4	729,2554	0,0599	0,89	0,4919
Interação	6	1581,7419	0,1299	1,29	0,3173
Regressão	16	8898,2882	0,7310	3,11	0,0163

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	3070,2716	307,0272	9,24	0,0070
Erro Puro	6	204,1442	34,0240		
TOTAL	16	3274,4158	204,6510		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	3865,3092	773,061	3,78	0,0189
x_2	5	2954,5413	590,9083	2,89	0,0481
x_3	5	2318,0364	463,6073	2,27	0,0975
x_4	5	1335,5404	267,1081	1,31	0,3107

Quadro 15-A - Análise de variância para $y'_6 = \text{ISA}$. Modelo reajustado.

$$\hat{y}'_6 = 244,92 - 12,52 x_1 - 0,65 x_2 + 0,13 x_1^2 + 0,002 x_2^2 + 0,02 x_1 x_2$$

eq. 7

Média das respostas	55,15
Erro Padrão	16,33
R^2	0,4522
Coeficiente de Variação	0,2961

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	2	5340,1654	0,4387	10,01	0,0006
Quadrático	2	101,0811	0,0083	0,19	0,8286
Interação	1	63,8401	0,0052	0,24	0,6289
Regressão	5	5505,0866	0,4522	4,13	0,0072

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	1122,8847	374,2949	1,485	0,2461
Erro	22	5544,7327	252,0333		
TOTAL	25	6667,6174	266,7047		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	3	2700,7146	900,2382	3,38	0,0341
x_2	3	2876,7201	958,9067	3,60	0,0275

os termos quadráticos e de interação não apresentassem signi
ficância, foram mantidos porque uma análise dos resíduos as
sim o recomendou.

A significância da regressão e não significância
da falta de ajustamento ($p = 0,2461$) indicariam que há um
bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais. Contudo,
o modelo explica apenas 45,22% da variação ($R^2 = 0,4522$). As
sim sendo, mesmo considerando a complexidade de processo de
extrusão, a equação simplificada (Equação 7, Quadro 15-A) po
deria ser considerada como razoável para se estudar a tendên
cia da variação do ISA, mas não se recomendaria o seu emprego
como modelo preditivo.

O diagrama de superfície de resposta corres
pondente ao modelo (Figura 11) indica que aumentando o teor
de umidade ocorre uma diminuição no ISA enquanto que, aumen
tos de temperatura, provocam também aumento do ISA. Os valo
res mais altos para esta propriedade são conseguidos com baixi
mo teor de umidade e alta temperatura, enquanto que os valo
res mais baixos ocorrem com alto conteúdo de umidade e baixa
temperatura.

Estes resultados estão de acordo com os
observados por MERCIER *et alii* (44) para a dependência entre
ISA e temperatura, na extrusão de amido de mandioca. No ca
so de cereais, o comportamento do ISA em função da temperatu
ra e umidade é similar ao aqui relatado (26, 27, 38), com ex
ceção do caso do amido de arroz, cujo ISA aumenta com a
temperatura até um máximo, diminuindo a seguir (45).

O aumento da solubilidade que é verificado
em produtos extrusados é atribuída à dispersão das moléculas
de amilose e amilopectina, em consequência da gelatinização,
quando as condições operacionais são mais brandas (42) e à

formação de compostos de baixo peso molecular, quando as condições são mais "severas" (15, 44).

O mesmo raciocínio empregado para explicar as propriedades anteriores, explica também a variação do ISA em função da umidade e temperatura. Ou seja, a "severidade" do tratamento aumenta no sentido de baixa umidade e alta temperatura condições em que, além da desagregação das moléculas, deve ter ocorrido também ruptura de ligações, o que aumentou a solubilidade (19).

Neste estudo, para efeito de posterior sacarificação/fermentação, são de interesse os produtos que apresentam um alto ISA, pois quanto mais solúvel for a amostra maior será o número de cadeias de amido ou polímeros menores disponíveis para a ação enzimática.

Esses produtos podem ser obtidos por extrusão com alta temperatura e baixa umidade.

7 - Expansão (y_7)

A Equação 9 (Quadro 16-A) é o modelo simplificado, que relaciona a dependência da expansão com as variáveis x_1 , x_2 e x_4 , apontadas como significantes na análise de variância do modelo de regressão completo, apresentado no Quadro 16.

$$\hat{y}_7 = -0,40 + 0,15 x_1 + 0,06 x_2 - 1,18 x_4 - 0,006 x_1^2 - 0,0001 x_2^2 + 0,09 x_4^2 - 0,0003 x_1 x_2 + 0,02 x_1 x_4 - 0,002 x_2 x_4 \quad (\text{Equação 9})$$

Este modelo reajustado apresenta os termos lineares e quadráticos significativos ($p = 0,0001$) e, embora os de interação não o sejam ($p = 0,0809$), foram conservados seguindo recomendação de HENIKA e PALMER (31), que con

Quadro 16 - Análise de variância para y_7 = expansão ($\emptyset$ do produto/ $\emptyset$ da matriz)

$$\begin{aligned}\hat{y}_7 = & 2,92 + 0,08 x_1 + 0,06 x_2 - 0,02 x_3 - 1,36 x_4 - 0,006 x_1^2 - \\ & - 0,0001 x_2^2 - 0,000009 x_3^2 + 0,09 x_4^2 + 0,0003 x_1 x_2 + \\ & + 0,0005 x_1 x_3 + 0,002 x_1 x_4 + 0,00005 x_2 x_3 - 0,002 x_2 x_4 + \\ & + 0,01 x_3 x_4\end{aligned}\quad \text{eq. 8}$$

Média das respostas	2,31
Erro Padrão	0,1385
R^2	0,9377
Coeficiente de Variação	0,0598

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	3,3591	0,6808	43,72	0,0001
Quadrático	4	0,98388441	0,1994	12,81	0,0001
Interação	6	0,28345000	0,0575	2,46	0,0704
Regressão	14	4,6264	0,9377	17,20	0,0001

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	0,2393	0,0239	2,112	0,1865
Erro Puro	6	0,0680	0,0113		
TOTAL	16	0,3073	0,0192		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	0,9947	0,1989	10,36	0,0001
x_2	5	0,9932	0,1987	10,34	0,0001
x_3	5	0,1824	0,0364	1,90	0,1505
x_4	5	2,6689	0,5339	27,80	0,0001

Quadro 16-A - Análise de variância para $y_7' =$ expansão ($\emptyset$ do produto/ $\emptyset$ da matriz). Modelo reajustado.

$$y_7' = - 0,40 + 0,15 x_1 + 0,06 x_2 - 1,18 x_4 - 0,006 x_1^2 -$$

$$- 0,0001 x_2^2 + 0,09 x_4^2 - 0,0003 x_1 x_2 + 0,02 x_1 x_4 -$$

$$- 0,002 x_2 x_4 \quad \text{eq. 9}$$

Média das respostas	2,31
Erro Padrão	0,1527
R^2	0,9007
Coeficiente de Variação	0,0660

FONTE	GL	SQ	QM	F	p
Regressão	9	4,4439	0,9007	21,17	0,0001
Linear	3	3,2820	0,6652	46,90	0,0001
Quadrático	3	0,9815	0,1990	14,03	0,0001
Interação	3	0,1803	0,0365	2,58	0,0809
Resíduo	21	0,4898	0,0233		
TOTAL	30	4,9337			

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	0,9526	0,2381	10,21	0,0001
x_2	4	0,9579	0,2394	10,27	0,0001
x_4	4	2,6482	0,6620	28,38	0,0001

sideram interessante sua inclusão quando o modelo apresenta os coeficientes quadráticos (Quadro 16-A)

A "falta de ajustamento" não é significativa ($p = 0,1220$) e 90,07% da variação na expansão é explicada pelo modelo ($R^2 = 0,9007$). Portanto, o modelo ajusta-se adequadamente aos dados experimentais, podendo ser utilizado para fins preditivos.

O Quadro 17 mostra o nível de significância de cada termo na equação de regressão e a contribuição para explicar as variações. Dali, conclui-se que a expansão é influenciada principalmente pelo diâmetro da matriz e depois pela umidade e a função quadrática da temperatura.

A Figura 12 apresenta as superfícies de resposta correspondentes ao modelo da Equação 9, que estabelecem a variação da expansão em função do teor de umidade e temperatura, para diferentes diâmetros da matriz. A expansão aumenta com o aumento da temperatura até um máximo, que ocorre por volta de 170°C (Figura 12-a), diminuindo a seguir. Aumentos na umidade provocam diminuição da expansão e, analisando as figuras comparativamente, verifica-se que a medida que aumenta o diâmetro da matriz, ocorre um deslocamento da região de máxima expansão, no sentido de maior conteúdo de umidade e menor temperatura.

Quanto maior é o diâmetro da matriz, menor é a expansão.

A expansão é uma decorrência da evaporação da água superaquecida, em virtude da descompressão que o produto sofre ao sair da matriz. Assim sendo, quanto maior for a temperatura, maior será a evaporação e, conseqüentemente a expansão. Contudo, em temperaturas muito elevadas, a evaporação ocorre de modo violento, rompendo a estrutura do produto e

Quadro 17 - Significância e contribuição das variáveis da ex
 trusão para a expansão do produto

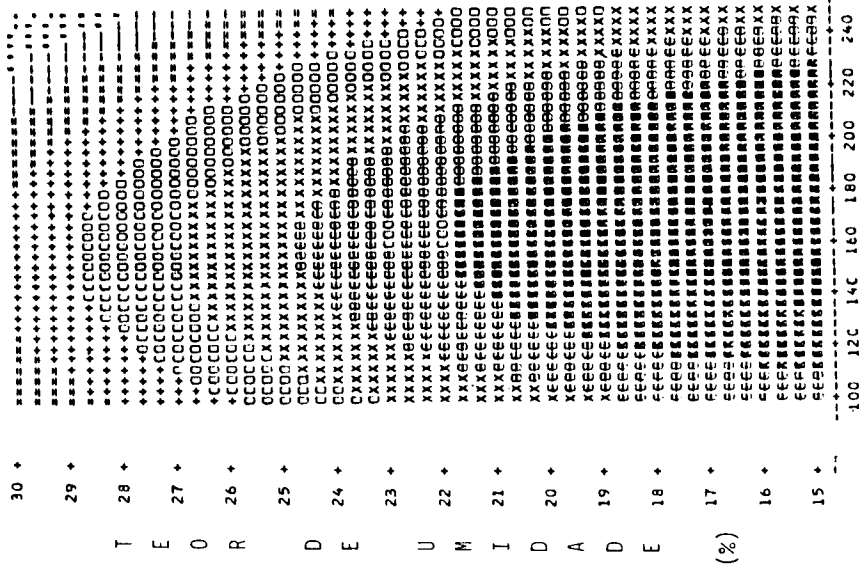
VARIÁVEIS INDEPENDENTES (a)	SIGNIFICÂNCIA (p)	PORCENTAGEM DE CONTRI ÇÃO PARA R^2 (b)
x_1	0,0001	15,33
x_2	0,0028	5,44
x_4	0,0001	45,74
x_1^2	0,0868	1,53
x_2^2	0,0001	13,81
x_4^2	0,0053	4,56
$x_1 x_2$	0,4408	0,29
$x_1 x_4$	0,0589	1,89
$x_2 x_4$	0,0916	1,48
R^2 para a regressão	0,0001	90,07

(a) - x_1 = unidade; x_2 = temperatura; x_4 = diâmetro da matriz

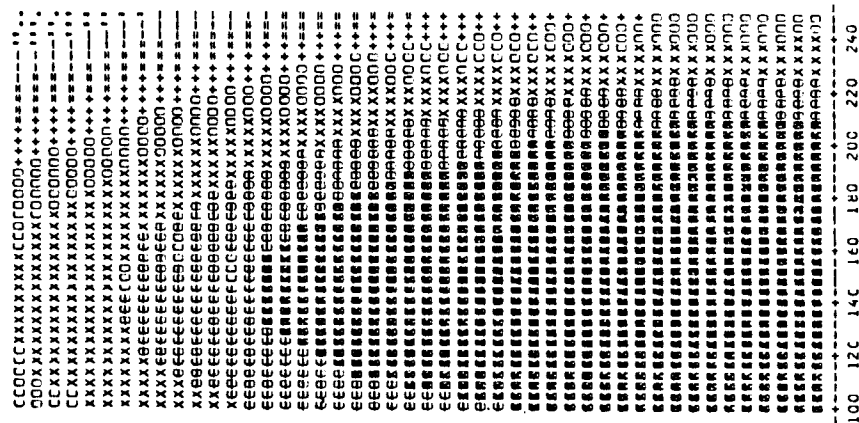
(b) - % R^2 = soma dos quadrados do fator. 100/soma dos quadra
 dos total.

Diâmetro da matriz (mm)

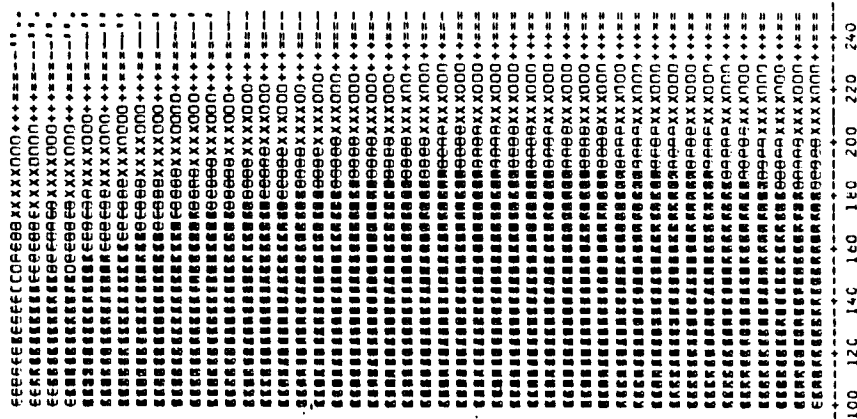
2



(a)



(b)



(c)

Temperatura (°C)

Figura 12 - Efeito da unidade, temperatura e diâmetro da matriz na expansão do produto.

impedindo a expansão (21). Também no caso da matéria-prima ter umidade alta, a baixa expansão é consequência do colapso da estrutura causado pela grande quantidade de vapor que é eliminada (24).

Em relação à matriz, quanto menor é o seu diâmetro, maior é a resistência que impõe à saída do produto, criando maior pressão na região imediatamente anterior a ela e fazendo com que o efeito da descompressão seja mais acentuado. Consequentemente, maior será a evaporação e a expansão.

MERCIER e FEILLET (45), GOMEZ e AGUILERA (26) e EL-DASH *et al* (22), nos experimentos que realizaram com cereais, encontraram o mesmo comportamento da expansão em relação às variações de umidade e temperatura.

Para amido de batata, MERCIER (43) verificou que a expansão sempre aumenta com o aumento da temperatura, em ensaios feitos até 190°C. MERCIER *et alii* (44), por outro lado, constataram que a expansão do amido de mandioca tem comportamento semelhante até essa temperatura, diminuindo a seguir.

Um aspecto que está, em parte, relacionado com a evaporação da água, embora não se correlacione com a expansão, é a textura do material. Esta característica é de grande interesse, porque se verificou que algumas amostras apresentaram uma textura tão rígida que causaram sérios problemas na operação de moagem.

Não foi utilizado nenhum método para se quantificar a rigidez do material e as observações limitaram-se a classificar as amostras como duras ou quebradiças (Quadro 18).

O grau de expansão não influenciou diretamente a textura porque, embora produtos expandidos sejam menos

Quadro 18 - Níveis das variáveis da extrusão, expansão e textura dos produtos

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS ^a				Expansão ^b	Textura
	x_1	x_2	x_3	x_4		
1	18	130	100	3	2,97	dura
2	24	130	100	3	2,43	muito dura
3	18	190	100	3	3,00	quebradiça
4	24	190	100	3	2,23	quebradiça
5	18	130	160	3	2,70	dura
6	24	130	160	3	2,17	dura
7	18	190	160	3	2,73	quebradiça
8	24	190	160	3	2,33	quebradiça
9	18	130	100	5	2,18	dura
10	24	130	100	5	2,06	dura
11	18	190	100	5	2,06	quebradiça
12	24	190	100	5	1,46	quebradiça
13	18	130	160	5	2,12	dura
14	24	130	160	5	1,92	muito dura
15	18	190	160	5	1,90	quebradiça
16	24	190	160	5	1,80	quebradiça
17	15	160	130	4	2,50	dura
18	27	160	130	4	2,00	dura
19	21	100	130	4	2,27	dura
20	21	220	130	4	1,52	quebradiça
21	21	160	70	4	2,60	dura
22	21	160	190	4	2,28	quebradiça
23	21	160	130	2	3,40	quebradiça
24	21	160	130	6	2,25	dura
25 ^c	21	160	130	4	2,41	quebradiça

(a) - x_1 = unidade (%); x_2 = temperatura (°C); x_3 = rpm;
 x_4 = diâmetro da matriz (mm)

(b) - expansão = ϕ do produto/ ϕ da matriz

(c) - média dos valores obtidos no ponto central

densos e apresentem mais cavidades de ar, as paredes dessas cavidades podem ser mais ou menos rígidas, dependendo da es pes sura, da distribuição dos poros, da velocidade de evapora ção da água e da retrogradação.

Porém, verifica-se pelo Quadro 18, que as amostras processadas a altas temperaturas apresentaram uma textura quebradiça, o que seria motivo para se escolher essas condições de processamento, quando o produto se destinar a uma moagem posterior.

8 - Açúcares redutores (y_8)

A Equação 10, que aparece no Quadro 19, é o modelo matemático ajustado aos dados experimentais obtidos pa ra o teor de açúcares redutores nas amostras extrusadas e que foram apresentados no Quadro 8. Pela ANOVA, verifica-se que apenas a temperatura (X_2) é variável significativa e que, na regressão, só os fatores de interação deveriam ser conside rados ($p = 0,0574$). Entre estes, o único significativo é a interação umidade x temperatura ($X_1 X_2$).

Incorporando-se os efeitos das variáveis não significantes ao resíduo, e recalculando-se a análise de va ri ância (Quadro 19-A), verifica-se que o modelo explica ape nas 33,62% ($R^2 = 0,3362$). Isto significa que as variáveis estudadas não são suficientes para explicar as diferen ças no teor de açúcares redutores provocadas pelos vários trata mentos. Como já foi dito, ao discutir outras propriedades, há necessidade de se controlar alguma outra variável, impor tante nas modificações causadas no amido.

De qualquer maneira, o estudo indicou que ocorre uma variabilidade no teor de açúcares redutores, provo

Quadro 19 - Análise de variância para y_8 = teor de açúcares redutores (mg/100 g de amido)

$$y_8 = 1355,12 - 9,40 x_1 - 14,23 x_2 - 7,01 x_3 - 206,78 x_4 - 1,01 x_1^2 + 0,02 x_2^2 + 0,001 x_3^2 + 1,91 x_4^2 + 0,31 x_1 x_2 - 0,18 x_1 x_3 + 6,35 x_1 x_4 - 0,02 x_2 x_3 + 0,59 x_2 x_4 - 0,29 x_3 x_4 \quad \text{eq. 10}$$

Média das respostas	195,87
Erro Padrão	45,84
R^2	0,6192
Coeficiente de variação	0,2340

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	4872,16	0,0552	0,58	0,6816
Quadrático	4	16685,43	0,1890	1,99	0,1454
Interação	6	33114,37	0,3751	2,63	0,0574
Regressão	14	54671,97	0,6192	1,86	0,1174

RESÍDUOS	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	25462,08	2546,21	1,873	0,2284
Erro puro	6	8155,43	1359,24		
TOTAL	16	33617,51	2101,09		

FATORES	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	25372,68	5074,53	2,42	0,0819
x_2	5	34279,58	6855,91	3,26	0,0321
x_3	5	14857,00	2971,40	1,41	0,2119
x_4	5	12273,11	2454,62	1,71	0,3670

Quadro 19-A - Análise de variância para y'_8 = teor de açúcares redutores: modelo reajustado.

$$y_8 = 1441,43 - 10,83 x_1 - 14,26 x_2 - 0,95 x_1^2 + 0,02 x_2^2 + 0,31 x_1 x_2 \quad \text{eq. 11}$$

R^2 0,3362

Coeficiente de variação 25,23

FONTE	GL	SQ	QM	F	p
Modelo	5	29429,19	5885,84	2,43	0,0643
Resíduo	25	58099,77	2420,82		
TOTAL	30	87528,96			

cada principalmente pela temperatura. A extrusão ocasionou quebra das ligações glicosídicas e estes resultados confirmam os anteriormente relatados por MERCIER e FEILLET (45), para amido de batata.

Embora o modelo não seja aplicável para fins preditivos, a superfície de resposta correspondente é apresentada na Figura 13, com a finalidade de orientar futuros trabalhos que visem a obtenção de altos níveis de açúcares redutores, pela aplicação da extrusão em amido de mandioca.

Verifica-se que os maiores rendimentos em açúcares redutores são conseguidos quando as variáveis temperatura e umidade estão nos seus valores mínimos ou máximos. O gráfico apresenta um ponto de sela e nota-se que o efeito da temperatura é maior que o da umidade.

Os resultados estão coerentes com a variação do torque, que será apresentada adiante, ou seja, as condições experimentais que ocasionaram maior degradação do amido, com conseqüente liberação de grupos redutores, são as mesmas que provocaram maior atrito mecânico e, portanto, maior torque.

Comparando os resultados com os do IAA verifica-se que, quando o teor de açúcares redutores aumentou, o IAA diminuiu. Esses dados são coerentes, uma vez que o aumento no teor de açúcares redutores implica na quebra das cadeias de amido e, portanto, na diminuição da capacidade de absorver água.

Em relação ao ISA, observa-se que alto teor de açúcares redutores corresponde a baixo ISA, quando a amostra foi processada a baixa umidade, o contrário acontecendo quando a umidade foi elevada.

Diante disso, pode-se concluir que, provavel

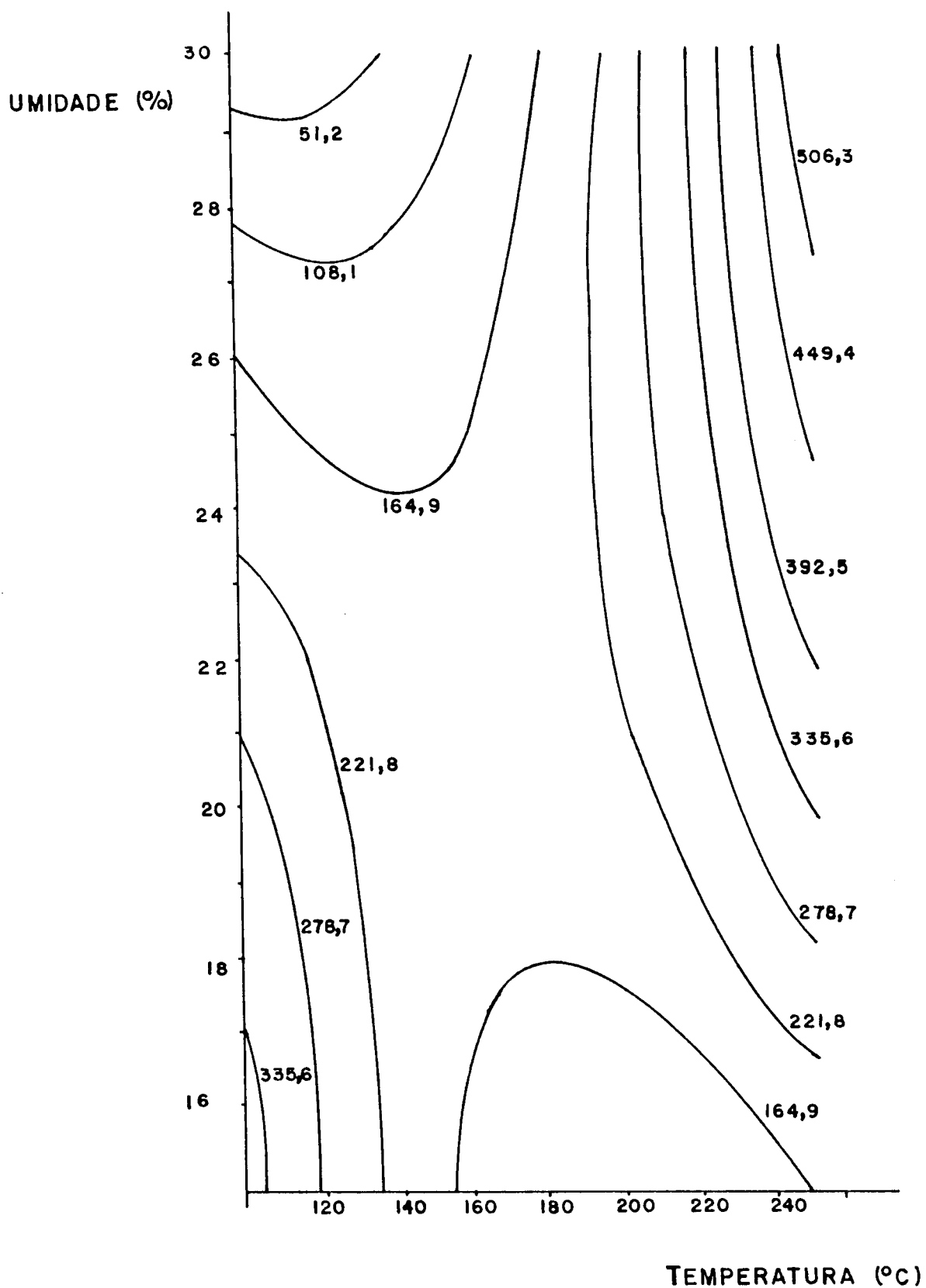


Figura 13 - Efeito da umidade e temperatura no teor de açúcares redutores.

mente, o alto ISA observado para produtos extrusados com baixo teor de umidade deve-se mais à desagregação das moléculas de amilose e amilopectina, do que à dextrinização do amido.

C - TORQUE (y_9)

De acordo com os dados do Quadro 20, o torque, para as condições experimentais deste trabalho, variou de 1500 a 9750 gfm.

A partir dos dados experimentais obteve-se o modelo preditivo que aparece no Quadro 21 (Equação 12).

A análise de variância, que também é apresentada no Quadro 21, indicou que todos os termos polominais são significantes ao nível de 5% ($p < 0,05$) enquanto que os lineares e os produtos cruzados o são também, ao nível de 1% ($p < 0,01$).

O coeficientes de determinação múltipla (R^2) é igual a 0,8938 ou seja, 89,38% da variação é explicada pelo modelo e a "falta de ajustamento" não é significante ($p = 0,3105$), o que indica um bom ajuste do modelo aos dados experimentais (14).

A variável mais significante é o teor de umidade e, de acordo com a análise canônica (Quadro 22), a superfície de resposta gerada pelo modelo é um ponto de sela.

O torque é uma medida do trabalho realizado pelo extrusor, para empurrar até a saída o material que chega pelo alimentador.

A variação do torque, em função da umidade, temperatura e diâmetro da matriz, para uma velocidade de para fuso de 70 rpm, aparece na Figura 14, diagramas a, b e c.

Verifica-se que a eficiência do processo, em

Quadro 20 - Valores do torque nos diferentes experimentos

EXPERIMENTO	TORQUE (gfm)	EXPERIMENTO	TORQUE (gfm)
1	9750	17	7000
2	2500	18	1500
3	8000	19	6600
4	2950	20	2050
5	7900	21	6900
6	2000	22	3600
7	3800	23	4500
8	2500	24	6400
9	7900	25	4350
10	3100	26	3350
11	6100	27	2450
12	4400	28	4100
13	4600	29	4100
14	4450	30	4100
15	5200	31	2500
16	4350		

Quadro 21 - Análise de variância para y_9 = torque (gfm)

$$\begin{aligned}\hat{y}_{10} = & 123719 - 4423,61 x_1 - 259,22 x_2 - 326,19 x_3 - 11777,68 x_4 + \\ & + 21,82 x_1^2 + 0,24 x_2^2 + 0,49 x_3^2 + 496,4 x_4^2 + 6,39 x_1 x_2 + 7,36 x_1 x_3 \\ & + 250,00 x_1 x_4 - 0,09 x_2 x_3 + 10,21 x_2 x_4 + 8,54 x_3 x_4 \quad \text{eq. 12}\end{aligned}$$

Média das respostas	4612,90
Desvio Padrão	931,03
R^2	0,8938
Coeficiente de Variação	0,2018

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	4	80520833	0,6165	23,22	0,0001
Quadrático	4	12245642	0,0938	3,53	0,0301
Interação	6	23969375	0,1835	4,61	0,0067
Regressão	14	116735851	0,08938	9,62	0,0001

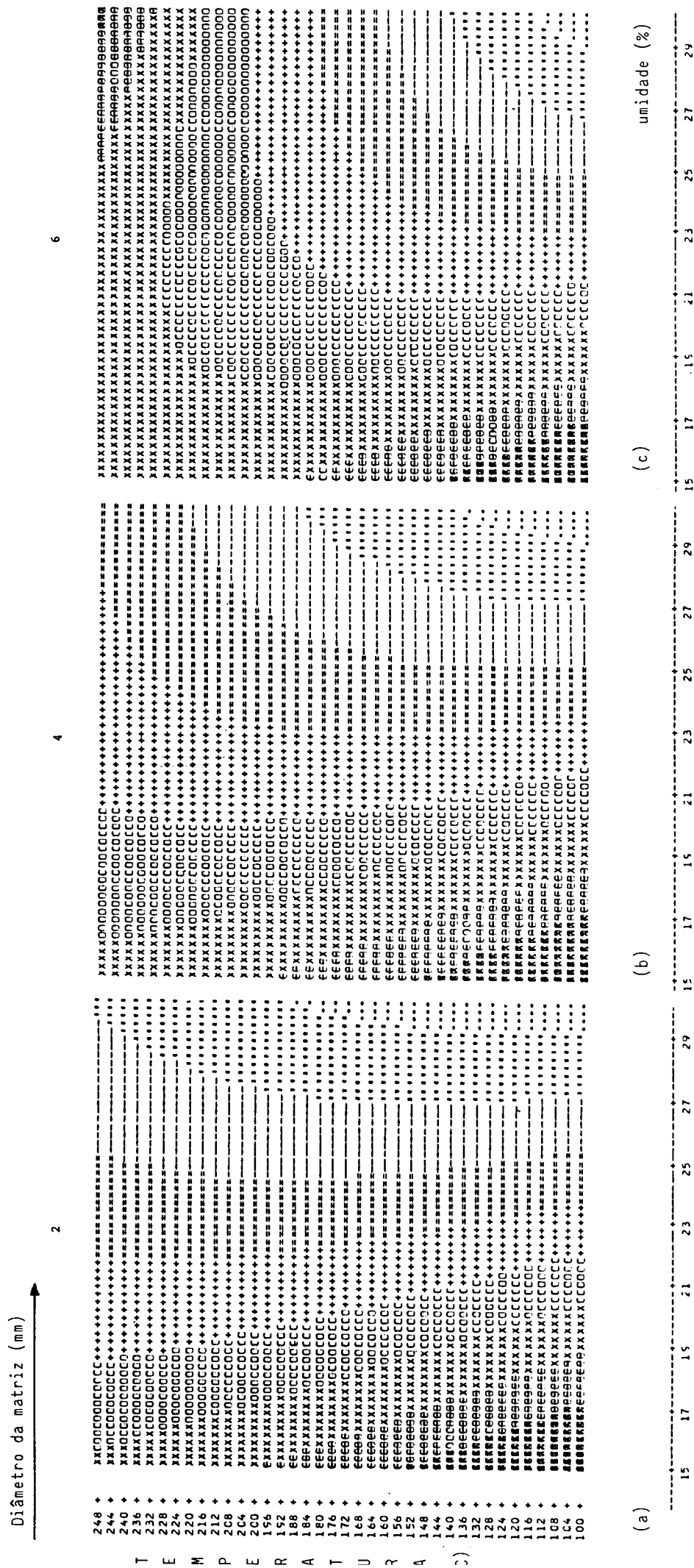
RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	10	9970417	997042	1,534	0,3105
Erro puro	6	3898571	649762		
TOTAL	16	13868988	866812		

FATOR	GL	SQ	QM	F	p
x_1	5	82582510	16516502	19,05	0,0001
x_2	5	16386952	3277390	3,78	0,0188
x_3	5	25221588	5044318	5,82	0,0030
x_4	5	19442173	3888435	4,49	0,0096

Quadro 22 - Forma canônica de Y_9 = torque

VALORES	V E T O R E S			
	x_1	x_2	x_3	x_4
527,4479	0,24009981	0,01085123	0,00954291	0,97064065
1,2541	0,27689677	0,42257323	0,85912220	-0,08166445
0,3416322	0,05095988	0,88871101	-0,45526860	-0,01806485
- 10,0456	0,92902279	-0,17750172	-0,23355615	-0,22552453

.....	0,000	-	0,976	0,000	-	0,000	2630,952	-	3287,037
!!!!!!	0,976	-	1821,548	0,000	-	1238,492	3287,037	-	4599,206
-----	1821,548	-	4804,071	1238,492	-	3383,995	4599,206	-	5911,376
=====	4804,071	-	7786,595	3383,995	-	5529,497	5911,376	-	7223,545
++++++	7786,595	-	10769,119	5529,497	-	7675,000	7223,545	-	8535,714
000000	10769,119	-	13751,643	7675,000	-	9820,503	8535,714	-	9847,884
XXXXXX	13751,643	-	16734,167	9820,503	-	11966,005	9847,884	-	11160,053
000000	16734,167	-	19716,690	11966,005	-	14111,508	11160,053	-	12472,222
000000	19716,690	-	22699,214	14111,508	-	16257,011	12472,222	-	13784,392
000000	22699,214	-	24190,476	16257,011	-	17329,762	13784,392	-	14440,476



termos de consumo de energia, aumenta com o aumento da umidade, ou seja, o torque é menor quanto maior for a umidade. Este efeito é mais acentuado quando se utiliza matriz de 2 mm (diagrama a).

O aumento da temperatura provoca uma diminuição do torque, quando o teor de umidade é baixo (15 - 17%), e um aumento, quando a umidade da matéria-prima é alta (25 - 27%). Para umidades intermediárias (18 - 23%), o efeito da temperatura é quase nulo, principalmente quando a matriz é menor (diagramas a e b).

A medida que aumenta o diâmetro da matriz (diagramas b, c), o efeito da temperatura sobre o aumento do torque torna-se mais acentuado.

Na Figura 15, diagramas a, b, c, observa-se a variação do torque, também em função da umidade, temperatura e matriz, quando a velocidade do parafuso é 190 rpm. A ocorrência de um ponto de sela é facilmente verificado, com os valores mais baixos do torque correspondendo as amostras processadas com alto teor de umidade e baixa temperatura, no caso da matriz de 2 mm (diagrama a). Quando aumenta o diâmetro da matriz para 4 e 6 mm (diagramas b, c), ocorre a inversão e o torque é menor quando se opera com amostras de baixa umidade, a alta temperatura.

Aumentos na temperatura provocam diminuição do torque quando a umidade é baixa e aumento quando a umidade é elevada.

Analisando comparativamente as Figuras 14 e 15, para verificar o efeito da velocidade do parafuso, notase que este é muito variável, mas pode-se dizer, como regra geral, que o aumento da velocidade do parafuso diminui o torque, quando o teor de umidade é baixo. Quando a umidade é al

.....	897,952	-	1666,981	1567,762	-	2032,317	3013,815	-	3869,486
''''''	1666,981	-	3205,039	2032,317	-	2961,429	3869,486	-	5580,829
-----	3205,039	-	4743,097	2961,429	-	3890,540	5580,829	-	7292,171
=====	4743,097	-	6281,156	3890,540	-	4819,651	7292,171	-	9003,514
++++++	6281,156	-	7819,214	4819,651	-	5748,762	9003,514	-	10714,856
000000	7819,214	-	9357,212	5748,762	-	6677,873	10714,856	-	12426,199
XXXXXX	9357,272	-	10895,330	6677,873	-	7606,984	12426,199	-	14137,542
000000	10895,330	-	12433,388	7606,984	-	8536,095	14137,542	-	15848,884
000000	12433,388	-	13971,447	8536,095	-	9465,206	15848,884	-	17560,227
000000	13971,447	-	14740,476	9465,206	-	9929,762	17560,227	-	18415,898

Diâmetro da matriz

2

4

6

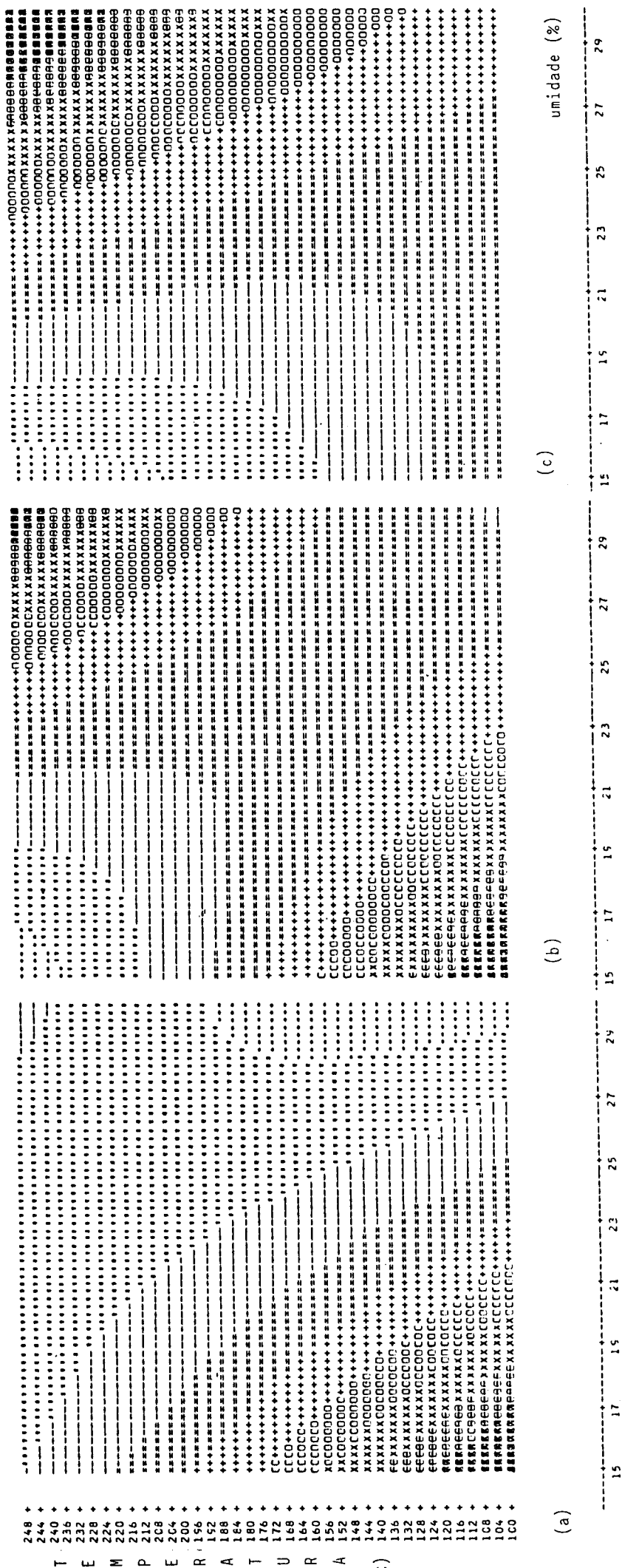


Figura 15 - Efeito da temperatura, umidade e diâmetro da matriz no torque (rpm = 190).

ta, o torque aumenta com o aumento do rpm.

A explicação para os efeitos de cada variável ou da combinação delas sobre o torque é bastante difícil de ser dada, uma vez que não se tem dados sobre a viscosidade da massa do amido durante a extrusão.

A energia mecânica fornecida ao extrusor é, em parte, dissipada na forma de energia térmica (principalmente quando se trata de amostras mais secas) e energia utilizada para aumentar a pressão (29). Os efeitos combinados destas formas de energia vão provocar modificações na viscosidade do produto e estas são muito variáveis, uma vez que não são consequência apenas de uma fusão, senão que também dependem da ocorrência de reações físico-químicas, tais como: gelatinização e dextrinização.

O efeito mais fácil de ser explicado é o do aumento do torque quando diminui o teor de umidade. Neste caso, o atrito mecânico é grande, sendo necessário maior energia para conseguir deslocar o produto dentro do extrusor. Quando, nestas condições, se aumenta a temperatura, a viscosidade irá diminuir, ocasionando também uma diminuição do torque.

Quando o teor de umidade é maior, a água exerce uma ação lubrificante e o fluxo se torna mais fácil, ocasionando uma diminuição do torque, a baixas temperaturas. O aumento da temperatura pode ocasionar um aumento no torque, talvez porque a viscosidade do produto favoreça o aumento do fluxo de pressão (que ocorre em sentido contrário), sendo necessária mais energia para empurrar o produto.

A análise global dos gráficos do torque permite concluir que há possibilidade de se combinar as variáveis da extrusão de muitas maneiras diferentes, a fim de se traba

lhar com baixo torque. Entre estas, as principais seriam:

1. Alta umidade, temperatura variável (100 - 200°C), baixa rotação do parafuso e matriz de 2 a 4 mm;
2. Umidade intermediária, temperatura elevada, alto rpm e matriz de 2 a 4 mm;
3. Alta umidade, baixa temperatura e baixo rpm, com matriz de 2 mm;
4. Baixo teor de umidade, temperatura elevada, alta rotação do parafuso e matriz de 4 mm.

D - ENERGIA

O extrusor recebe energia de duas fontes: 1) do motor, na forma de energia mecânica e 2) das resistências elétricas, na forma de energia térmica. A energia total consumida no processo é a soma das energias fornecidas pelas duas fontes, sendo que a mecânica é a de maior valor (29).

Para se fazer o cálculo real dessa energia consumida, seriam necessários dados sobre a viscosidade do produto dentro do extrusor e a temperatura do mesmo, na região anterior à matriz, dos quais não se dispunha. Por isso, optou-se por se avaliar o processo a partir dos dados do torque.

O cálculo feito a partir do torque, porém, fornece dados somente com relação à energia mecânica fornecida, e, dependendo do caso, este valor pode estar mais ou menos próximo ao valor da energia total.

A partir dos valores do torque, foi possível calcular a energia mecânica fornecida ao parafuso, através da expressão (29):

$$E = \frac{T \cdot w}{m}$$

onde:

E = energia (kwh/kg)

w = velocidade do parafuso (s^{-1})

T = torque (k N m)

m = massa do produto processada (kg/h)

O valor de m ferere-se à massa de amostra se ca processada na unidade de tempo, já que este valor é o que apresenta importância para as operações posteriores na produção de etanol.

A energia calculada para as condições operacionais em que o torque é menor aparece no Quadro 23, onde é possível verificar que os valores são da mesma ordem de grandeza que os relatados por outros pesquisadores, para amidos de diferentes fontes (35, 39, 46).

Desde que os dados da tabela correspondem apenas a uma parte da energia consumida cabem ainda algumas observações complementares:

1) No caso da extrusão de um produto com umidade baixa, como ocorre no quarto exemplo do Quadro 23, a maior parte da energia térmica envolvida no processamento é consequência da dissipação viscosa da própria energia mecânica fornecida ao extrusor. Consequentemente, o valor da energia calculado é bastante aproximado ao valor total.

No processamento global, porém, este produto irá ainda requerer energia, para as fases de secagem e moagem a que deverá ser submetido antes da fermentação.

2) Quando se utilizam amostras com teor alto

Quadro 23 - Energia mecânica aplicada para extrusar amido de mandioca, em diferentes condições experimentais

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS					TORQUE (kNm)	PRODUÇÃO (kg amido/h)	ENERGIA kWh/kg
UMIDADE (%)	TEMPERATURA (°C)	VEL. DO PARAFUSO (rpm)	φ DA MATRIZ (mm)				
25 - 27	100 - 220*	70	4		0,01 - 0,03	3,1 - 3,0	0,004 - 0,01
25 - 27	100 - 220*	70	2		0,02 - 0,05	3,1 - 3,0	0,006 - 0,02
20 - 26	170 - 220	160	2		0,01 - 0,03	3,6 - 3,3	0,01 - 0,02
17 - 21	200 - 220	190	4		0,02 - 0,03	3,8 - 3,7	0,01 - 0,02

* O efeito da temperatura sobre o torque, nessas condições, é quase nulo (ver figuras 14 e 15)

de umidade (25 - 27%), como nos exemplos 1, 2 e 3 (Quadro 23) os valores da energia mecânica e do torque são baixos mas, para atingir a temperatura requerida, é necessária uma contribuição maior de uma fonte externa de aquecimento. Assim, a energia total é superior à que aparece na tabela e a diferença é tanto maior quanto maior for a temperatura empregada (29).

A vantagem adicional apresentada pela extrusão mais úmida é a de que, devido à consistência pastosa com que o produto sai do extrusor, este pode ser dissolvido imediatamente em água, para posterior fermentação. Com isto, elimina-se as fases de secagem e moagem, necessárias na extrusão mais seca, com a consequente economia na energia total envolvida no processo e a possibilidade de utilização em um processo contínuo.

Esta vantagem já foi apontada por outros pesquisadores, para teores de umidade mais elevados (40 - 50%), ressaltando-se ainda que com a dissolução imediata impede-se a retrogradação, facilitando o posterior ataque enzimático (37).

De acordo com o exposto, a extrusão realizada com teor de umidade alto (25 - 27%) e matriz de 4 mm seria a mais recomendável, desde que a energia fosse o único aspecto a considerar.

Acontece, porém, que o estudo das características tecnológicas importantes para a aplicação do produto numa posterior fermentação, como nível de gelatinização / dextrinização, índice de absorção de água e viscosidade a frio apontava a extrusão mais seca como sendo a mais eficiente.

Diante disso, como um meio de se definir, com mais segurança, até que ponto as características funcionais do produto influem na produção de etanol, para justificar

que a economia de energia seja diminuída, foram realizados testes de fermentação com todas as amostras.

E - FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Os testes de fermentação foram realizados utilizando alta concentração de enzima (amiloglucosidase) e de levedura (*Saccharomices cerevisiae*) a fim de conseguir uma hidrólise rápida e uma completa conversão de açúcar em álcool.

Os rendimentos obtidos empregando as diferentes amostras extrusadas aparecem no Quadro 24, sendo os dados referentes a 9 horas de incubação, tempo mínimo necessário para se conseguir a máxima produção, de acordo com os testes realizados.

A análise dos resultados mostra que não há diferença significativa na produção de etanol, de uma amostra para outra. Isto vem, mais uma vez, confirmar que a degradação do amido provocada pela extrusão é suficientemente alta, em quaisquer das condições operacionais empregadas, para permitir a ação sacarificante e fermentativa que ocorre no processo.

O rendimento médio da conversão de amido a etanol é de 92,4%, o que pode ser considerado satisfatório e semelhante ao obtido por outros pesquisadores que estudaram processo análogo, com outras matérias-primas (6, 34) ou o processo tradicional, com amido de mandioca (50).

Este rendimento corresponde a uma produção de 5,2 g de etanol/100 ml de suspensão de amido a 10%, ou seja, 0,52 g de etanol por grama de amido.

Um estudo cinético mostrou que, como já era esperado, as diferenças nas curvas correspondentes à produção

Quadro 24 - Produção de etanol e eficiência da fermentação do amido extrusado sob diferentes condições operacionais

CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO				Produção de etanol (gEtOH/100 mL)	Rendimento ^a (%)
UMIDADE (%)	TEMP. (°C)	rpm	MATRIZ (mm)		
18	130	100	3	5,0	88,3
24	130	100	3	5,1	90,1
18	190	100	3	5,0	88,3
24	190	100	3	5,3	93,6
18	130	160	3	5,5	97,2
24	130	100	3	5,4	9,04
18	190	160	3	5,4	95,4
24	190	160	3	5,0	88,3
18	130	100	5	5,5	97,2
24	130	100	5	5,4	95,4
18	190	100	5	5,5	97,2
24	190	100	5	5,0	88,3
18	130	160	5	5,0	88,3
24	130	160	5	5,5	97,2
18	190	160	5	5,0	88,3
24	190	160	5	4,9	86,6
15	160	130	4	5,3	93,6
27	160	130	4	5,5	97,2
21	100	130	4	5,1	90,1
21	220	130	4	5,0	88,3
21	160	70	4	5,2	91,9
21	160	190	4	5,5	97,2
21	160	130	2	5,1	90,1
21	160	130	6	5,3	93,6
21	160	130	4	5,5	97,2
Média				5,2	92,4
Desvio Padrão				0,22	3,95
Variância				0,05	15,64

^a % = etanol produzido x 100/etanol teórico

de etanol em função do tempo eram muito pequenas, razão pela qual a Figura 16 apresenta os resultados obtidos com as amostras extrusadas com diferentes umidades, apenas a título de ilustração.

Apesar do resultado final ser bastante próximo, é possível observar algumas diferenças nas primeiras horas de fermentação, o que está de acordo também com as observações feitas no ítem IV, B.l.b, em relação à cinética da hidrólise enzimática.

Embora a produtividade seja bem alta nas 5 primeiras horas (0,95 g/100 ml h), caindo quando se considera o período total de 9 horas para 0,57 g/100 ml h, seria necessário um estudo econômico para se concluir se há vantagem em se perder na produção para se aumentar a produtividade, diminuindo-se o tempo de incubação.

Na Figura 16 verifica-se, por outro lado, que enquanto o amido extrusado sofre uma conversão a etanol da ordem de 92,4% em 9 horas, o amido cru apresenta apenas 56,5% de conversão. O rendimento máximo a partir do amido cru foi de 73,5% após 30 horas.

Os resultados obtidos nestes testes são de grande importância pois comprovam a possibilidade de se produzir etanol a partir de amido de mandioca extrusado, sem o emprego de α -amilase e com a realização conjunta das etapas de sacarificação e fermentação, num tempo bastante curto.

Como já foi apontado na revisão bibliográfica, o fato de se poder eliminar a etapa de dextrinização do amido com α -amilase, constitui uma grande vantagem econômica e operacional (37).

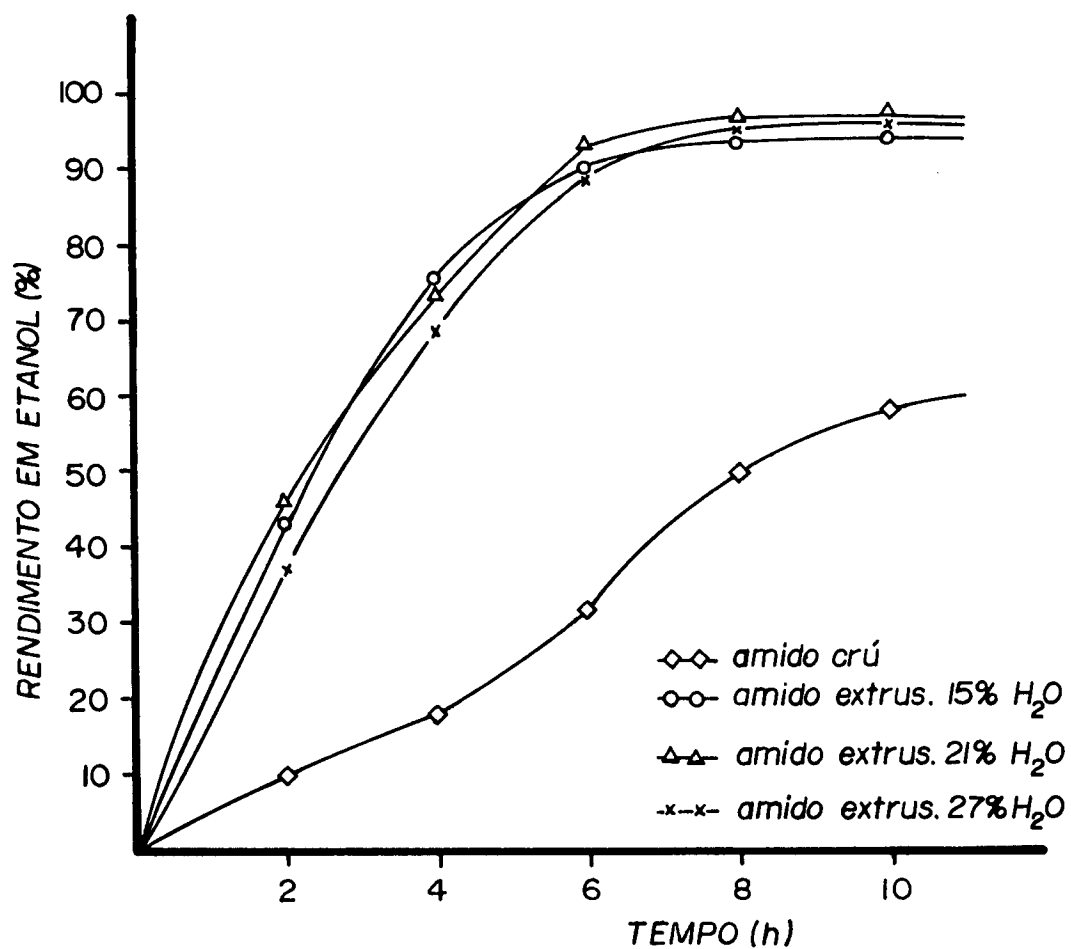


Figura 16 - Eficiência da fermentação do amido cru e do amido extrusado com diferentes teores de umidade (160°C, 130 rpm, matriz de 4 mm).

F - CONDIÇÕES OPERACIONAIS RECOMENDADAS PARA A EXTRUSÃO

Os resultados da fermentação comprovaram que as diferenças no grau de gelatinização/dextrinização, ocasionadas pelos vários tratamentos, não foram suficientes para provocar diferenças significantes na produção de etanol.

Diante disso, para se estabelecer as melhores condições operacionais durante a extrusão, a propriedade mais importante do produto que deve ser levada em consideração é a viscosidade a frio. Sabe-se que, num processo industrial contínuo de produção de etanol, só será possível eliminar a etapa de dextrinização com α -amilase, se a viscosidade da suspensão de amido for suficientemente baixa para não causar problemas reológicos.

Na Figura 17 é possível comparar a influência da umidade da matéria-prima na variação da viscosidade a frio e do torque, em duas temperaturas diferentes. A umidade é a única variável significativa para a viscosidade e a que mais afeta o torque. As outras variáveis estão nos níveis apontados no Quadro 23 como os que permitem realizar a extrusão com menor consumo de energia.

O aumento do teor de umidade, ao mesmo tempo que diminui o torque, provoca aumento na viscosidade. A 200°C, o torque e a viscosidade são menores que a 100°C (com umidade inferior a 25%)

Desde que o limite máximo da viscosidade que irá permitir bons resultados operacionais num processo contínuo, só poderá ser definido a partir do conhecimento das características dos equipamentos a serem empregados, a conclusão que pode ser tirada do estudo realizado é a de que, através de modificações no teor de umidade na matéria-prima, é

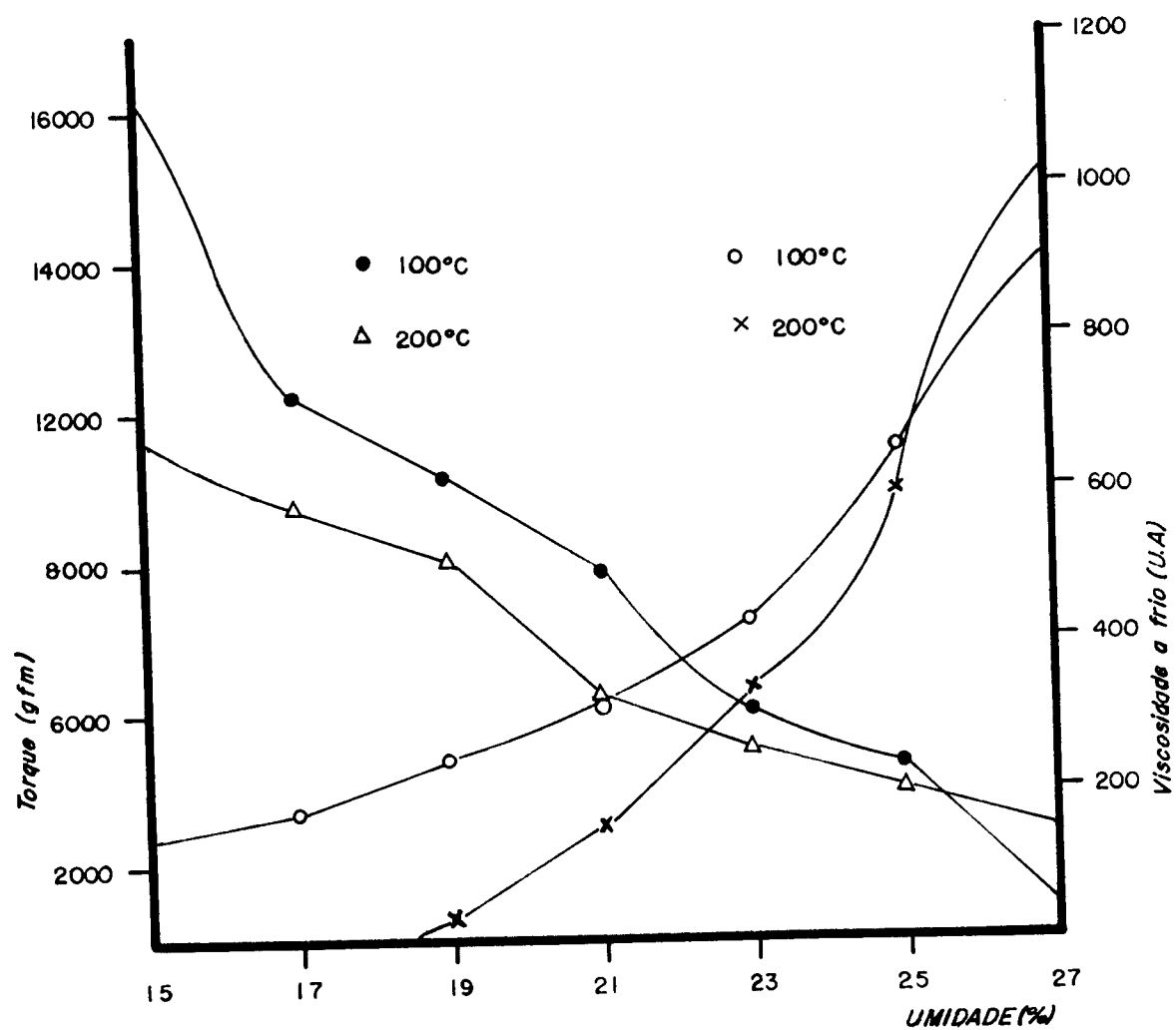


Figura 17 - Efeito da umidade da matéria- prima no torque e na viscosidade a frio (25°C)

- Δ torque
- X viscosidade a frio

possível controlar a energia envolvida no processo e que este poderá ser tão alto quanto o permitir o limite máximo da viscosidade a frio do produto.

Assim, para apontar as condições operacionais mais indicadas, haveria dois casos a considerar:

1) Processo contínuo, ou seja, é possível empregar um teor de umidade suficientemente alto (25 - 27%) para permitir a imediata dissolução do produto, sem necessidade de secagem e moagem. Neste caso, a extrusão deveria ser feita com:

$$X_1 \text{ (umidade)} = 25 - 27\%$$

$$X_2 \text{ (temperatura)} = 100^{\circ}\text{C}$$

$$X_3 \text{ (rpm)} = 70 - 190$$

$$X_4 \text{ (}\phi \text{ da matriz)} = 4 \text{ mm}$$

A baixa rotação do parafuso (70 rpm), permite menor consumo de energia (Figura 14), porém, por outro lado, diminui a produção. Um aumento no rpm seria recomendável, desde que o ganho em produção justificasse o maior gasto energético.

2) Processo descontínuo: o produto deverá necessariamente passar pela fase de moagem. Aqui, é mais vantajoso empregar matéria-prima com um baixo teor de umidade, para evitar maiores gastos de energia com a secagem, que será imprescindível. Portanto, as melhores condições seriam:

$$X_1 = 20\%$$

$$X_2 = 200^{\circ}\text{C}$$

$$x_3 = 190 \text{ rpm}$$

$$x_4 = 4 \text{ mm}$$

Além dessas conclusões imediatas, deve-se lembrar que no custo operacional da extrusão entram variáveis como o custo da energia e da matéria-prima, cujos pesos relativos oscilam de tempos em tempos. Desde que os estudos aqui realizados mostraram que as variações no rendimento em etanol são pequenas, as possibilidades de combinar as quatro variáveis operacionais de maneira a alterar os resultados de consumo de energia e produção são muitas e várias outras condições poderão ser utilizadas para conseguir os resultados desejados.

V - CONCLUSÕES

1) A extrusão é um processo aplicável para se promover a gelatinização/dextrinização do amido de mandioca, visando a produção de etanol, porque permite obter um produto com alto grau de degradação, em apenas alguns segundos, com um baixo consumo de energia.

2) O produto obtido por extrusão pode ser submetido a processos simultâneos de sacarificação e fermentação sem necessidade de dextrinização prévia com α -amilase.

3) O amido de mandioca extrusado, nas condições aqui estudadas, permite obter um rendimento médio em álcool de 92,4%, após 9 horas de sacarificação - fermentação, enquanto que, no mesmo tempo, o amido cru tem um rendimento de apenas 56,5%.

4) O rendimento em álcool não é afetado de maneira significativa pelas diferenças existentes entre as amostras, quanto ao grau de gelatinização, IAA ou ISA.

5) A maior eficiência do processo, em termos de consumo de energia é conseguida nas seguintes condições operacionais: a) em processos contínuos - 25 - 27% umidade, 100°C, 70 rpm, matriz de 4 mm; b) em processos descontínuos - 20% umidade, 200°C, 190 rpm, matriz de 4 mm.

6) Mesmo as condições operacionais mais "brandas" foram suficientes para provocar alta degradação do amido, de tal maneira que o grau de gelatinização não se mostrou dependente das variáveis estudadas.

7) A extrusão aumentou a suscetibilidade do amido à amiloglucosidade. Após 40 minutos de incubação das

amostras com a enzima, ocorreu uma conversão de amido a glicose de 97% (em média) enquanto com o amido cru o rendimento foi de apenas 10%.

8) O efeito das variáveis da extrusão sobre algumas propriedades físicas do amido. nas condições experimentais estudadas, é a seguinte:

a) A viscosidade a frio, antes e depois do cozimento, aumenta com o teor de umidade da matéria-prima, o mesmo acontecendo com a viscosidade a quente, porém numa proporção menor.

b) O IAA aumenta com o aumento da umidade até um máximo, diminuindo a seguir, o mesmo acontecendo com relação ao aumento da temperatura.

c) O ISA é máximo para amostras extrudadas a alta temperatura, com baixo teor de umidade.

d) A expansão é função da umidade, temperatura e diâmetro da matriz.

9) O torque é influenciado pelas quatro variáveis estudadas, sendo a umidade a mais importante. De um modo geral, o torque diminui quando aumenta a umidade.

10) É necessário controlar outras variáveis da extrusão a fim de obter modelos matemáticos que correlacionem satisfatoriamente as propriedades físico-químicas diretamente dependentes do grau de degradação do amido, na faixa experimental aqui testada.

VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Dado o interesse que esta pesquisa pode apresentar quanto à sua aplicação em destilarias para a produção de etanol, são necessários estudos complementares em relação aos seguintes itens:

1) Aplicação da extrusão diretamente às raspas de mandioca e comparação dos resultados com os obtidos com o amido cru. A possibilidade de se utilizar as raspas ao invés do amido purificado poderia trazer vantagens econômicas e operacionais.

2) Otimização das condições operacionais durante a fase de fermentação e sacarificação conjuntas do amido extrusado.

3) Otimização do processo global, a nível de escala piloto e industrial.

VII - BIBLIOGRAFIA

1. AACC **Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists.** 7 ed. St, Paul, Minnesota, 1969. v. 1 e 2.
2. ALVIN, R. & MAIA, W. D. A contribuição da mandioca como cultura energética. **Informe Agropecuário.** 5 (59/60): 3 - 8, 1979.
3. ANDERSON, R. A.; CONWAY, F. H.; PEPLINSKI, A. I. Gelatinization of corn grits by roll extrusion cooking and steaming. **Starch** 22: 130, 1970.
4. ANDERSON, R. A.; CONWAY, F. H.; PFEIFER, V. F.; GRIFFIN, E. L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cookin. **Cereal Sci. Today** 14: 4 - 8, 1969.
5. ANDERSON, R. A. Roll and extrusion cooking of grain sorghum grits. **Cereal Sic. Today** 14: 372-375, 1969.
6. BEN-GERA, I.; ROKEY, G. J.; SMITH, O. B. Extrusion cooking of grains for ethanol production. In: Jowitt, R., ed. **Extrusion Cooking Technology.** London, Elsevier Applied Science Publishers, 1985, p. 95 - 105.
7. BIANCO, V. D.; ARAUJO, N. Q.; MICELI, A.; SILVA, P. C. S.; BURLE, S. A. S. Álcool de mandioca por fermentação contínua. **Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia** - 9 (10): 20 - 26, 1976.

8. BONOMI, A. & BRANCO, J. R. C. Etanol de mandioca: avaliação técnico-econômica. **Congresso Brasileiro de Mandioca**, 1. Anais. Cruz das Almas, 25 - 30/11, 1979. Salvador, EMBRAPA - DID/SBM, 1981. v. 2, p. 189 - 209 Documentos, 18).
9. BOX, G. E. P. & WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum condition. **J. R. Statist. Soc.** 13 : 1 - 45, 1951.
10. CAMARA, G. M. de S.; GODOY, O. P.; MARCOS, F. J.; LIMA, V. de A. **Mandioca - Produção, Pré-processamento e Transformação Agroindustrial**. São Paulo, Secretaria da Ind. Com. Ciência e Tecnologia do Est. de São Paulo. Série Extensão Agroindustrial 4, s.d. 1982, p. 1 - 44.
11. CHARBONNIERE, R.; DUPRAT, F.; GUILBOT, A. Changes in various starches by cooking - extrusion processing II: Physical structure of extruded products. **Cereal Sci. Today** 18 : 9, 1973.
12. CHIANG, B. Y. & JOHNSON, J. A. Gelatinization of starch in extruded products. **Cereal Chem.** 54 (3): 436 - 443, 1977.
13. CLARK, J. P. Dough rheology in extrusion - cooking. **Food Technol.** 32 : 73 - 76, 1978.
14. COCHRAN, W. G. & COX, G. M. **Experimental Designs**. 2. ed., New York, John Wiley, 1957. 611 p.

15. COLONNA, P.; DOUBLER, J. L.; MELCION, J. P.; MONREDON, F. de; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. **Cereal Chem.** 61 (6): 538 - 543, 1984.

16. COMPANHIA DE FINANCIAMENTO DA PRODUÇÃO. **Relatório Anual da C.F.P. - 1983.** Brasília, 1984. 344 p.

17. CONWAY, H. F. Extrusion - cooking of cereals and soybeans, I. **Food Prod. Dev.** 5 (2): 27 - 31, 1971.

18. CONWAY, H. F. Extrusion - cooking of cereals and soybeans, II. **Food Prod. Dev.** 5 (3): 14 - 17, 1971.

19. DAVIDSON, V. J.; PATON, D.; DIOSADY, L. L.; RUBIN, L. J. A model for mechanical degradation of wheat starch in a single screw extruder. **J. Food Science** 49: 1153 - 1156, 1984.

20. DRAPER, N. R. & SMITH, H. **Applied Regression Analysis.** New York, John Wiley & Sons, Inc. 1966. 407 pp.

21. EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: Pomeranz, Y. & Munch, L., eds. **Cereals: a Renewable Resource, Theory and Practice.** St. Paul, AACC, 1982. p. 1 - 52.

22. EL-DASH, A. A.; GONZALES, R.; CIOL, M. Response surface methodology in the control of thermoplastic extrusion of starch. In: Jowitt, R., ed. **Extrusion Cooking Technology**. London, Elsevier Applied Science Publishers. 1984. p. 51 - 74.
23. EMBRATER. Manual Técnico - **Cultura da Mandioca**. Brasília, Embrater, 1979. 158 p.
24. FAUBION, J. M. & HOSENEY, R. C. HTST extrusion cooking of wheat starch and flour. I. Effect of moisture and flour type on extrudate properties. **Cereal Chem.** **59** (6): 529 - 533. 1982.
25. FAUBION, J. M.; HOSENEY, R. C.; SEIB, P. A. Functionality of grain components in extrusion. **Cereal Foods World.** **27** (5): 212 - 216, 1982.
26. GOMEZ, M. H. & AGUILERA, J. M. Changes in starch fraction during extrusion - cooking of corn. **J. Food. Sci.** **48**: 378 - 381, 1983.
27. GOMEZ, M. H. & AGUILERA, J. M. A physicochemical model for extrusion of corn starch. **J. Food. Sci.** **49** : 40 - 43, 1984.
28. HAKULIN, S.; LINKO, Y. Y.; LINKO, P.; SEILER, K.; SEIBEL, W. Enzymatic conversion of starch in twin-screw HTST -extruder. **Starch** **35** (12): 411 - 414, 1983.

29. HARPER, J. M. Food Extrusion. **CRC Crit. Rev. Food. Sci. & Nutri.**, **11**: 155 - 215, 1979.

30. HARPER, J. M. **Extrusion of Foods**. Boca Raton, CRC Press. 1981. v. 1 e 2.

31. HENIKA, R. G. & PALMER, G. M. Response Surface Methodology Revisited. In: **Annual Meeting. American Association of Cereal Chemists**. New Orleans, AACC, 1976. 14 p.

32. HODGE, J. E.; HOPEIITER, B. T. Determination of reducing sugars and carbohydrates. In: WHISTLER, R L.; WOLFROM, M. L. eds. - **Methods in Carbohydrate Chemistry**. New York, Academic Press, 1962, v. 1, p. 388.

33. JOHNSTON, G. L. Technical and practical processing condition with single-screw cooking extruders. Paper presented at the International Seminar on Cooking and Extruding Techniques. Solingen, 1978.

34. KORN, S. R. & HARPER, J. M. Extrusion of corn for ethanol fermentation. **Biotechnology Letters** **4** (7): 417 - 422, 1982.

35. LAWTON, B. T.; HENDERSON, G. A.; DELATKA, E. J. The effects of extruder variables on the gelatinization of corn starch. **Can. J. Chem. Eng.**, **50** (2): 168 - 172, 1972.

36. LINKO, P.; COLONNA, P.; MERCIER, C. HTST - extrusion of cereal based materials. In: POMERANZ, Y., ed. **Advances in Cereal Science and Technology**. St. Paul, AACC, 1981. v. 4, p. 145 - 235.

37. LINKO, P.; LINKO, Y. Y.; OLKKU, J. Extrusion - cooking and bioconversions. In: JOWITT, R. ed. **Extrusion Cooking Technology**. London. Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 143 - 157.

38. LINKO, Y. Y.; VOURINEN, V.; OLKKU, J.; LINKO, P. The effect of HTST - extrusion on retention of cereal amilase activity and on enzymatic hydrolisis of barley starch. In: LINKO, P. & LARINKARI, J., ed. **Food Process Engineering**. London, Applied Science Publishers, 1980. v. 2, p. 210 - 223.

39. LORENZ, K.; WELSH, J.; NORMANN, R.; BEETNER, G.; FREY, A. Extrusion Processing of triticales. **J. Fd. Sci.** 39: 574 - 576, 1974.

40. MENEZES, T. J. B. Saccharification of cassava for ethyl alcohol production. **Process Biochemistry**, 13 (9): 2426. 1978.

41. MENEZES, T. J. B. Matérias-primas para a produção de álcool etílico. **Ciência e Cultura** 31 (6): 632 - 637. 1979.

42. MENEZES, T. J. B. Avanços tecnológicos e perspectivas de aplicação na produção de álcool de mandioca. **Congresso Brasileiro de Mandioca. 1.** Anais. Cruz das Almas, 25 - 30/11, 1979. Salvador, EMBRAPA - DID/SBM, 1981. v. 2, p. 181 - 188 (Documentos, 18).
43. MERCIER, C. Effect of extrusion - cooking on potato starch using a twin screw french extruder. **Starch 29** (2): 48 - 52, 1977.
44. MERCIER, C. CHARBONNIERE, F.; CREBAUT, J.; GUERIVIERE, J. F. Formation of amilose-lipid complexes by twin - screw extrusion - cooking of manioc starch. **Cereal Chem 57** (1): 4 - 9, 1980.
45. MERCIER, C. & FEILLET, P. Modification of carbohydrates components by extrusion - cooking of cereal products. **Cereal Chem. 52** (3): 283 - 297, 1975.
46. MEUSER, von F.; LENGERICH, B. V.; KOHLER, F. The influence of extrusion parameters on the functional properties of wheat starch. **Starch 34** (11): 366 - 372, 1982.
47. OLKKU, J.; HAGQVIST, A.; LINKO, P. Steady-state modeling of extrusion cooking by RSM. In: JOWITT, R., ed. **Extrusion Cooking Technology.** London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 27 - 50.

48. OWUSU-ANSAH, J.; VOORT, F. R. van de; STANLEY, D. W.
Physicochemical changes in corn starch as a function
of extrusion. **Cereal Chem.** 60 (4): 319 - 324, 1983.
49. PARK, Y. K. & PAPINI, R. S. Produção de xarope de glicose do amido de mandioca pelo método enzima-enzima. **Revista Brasileira de Tecnologia.** 1: 13 - 16, 1970.
50. PARK, Y. K. & RIVERA, B. C. Alcohol production from various enzyme-converted starches with and without cooking. **Biotechnol. Bioeng.** 24: 495 - 500, 1982.
51. PATON, D. & SPRATT, A. Simulated approach to the estimation of degree of cooking of an extruded cereal product. **Cereal Chem.** 58 (3): 216 - 220, 1981.
52. SAWADA, I. M. N.; MORAES, I. O.; HOKKA, C. O. Obtenção de etanol por fermentação contínua. **Congresso Brasileiro de Mandioca, 1.** Anais. Cruz das Almas, 25 - 30 11, 1979. Salvador, EMBRAPA - DID/SBM, 1981, v. 2, p. 373 - 397 (Documentos, 18).
53. SCHELLER, W. A. Grain alcohol as renewable energy and automotive fuel. **Starch** 33 (1): 1 - 6, 1981
54. SILVA, J. G. Custos de produção e níveis de preço da cana-de-açúcar. **Saccharum** 1(2): 33 - 42, 1978.

55. SILVA, J. G. da; SERRA, G. E.; MOREIRA, J. R.; GONÇALVES, J. C. Balanço energético cultural da produção de álcool etílico de cana-de-açúcar, mandioca e sorgo soca rino - fase agrícola e industrial. **Brasil Açucareiro** 6: 8 - 21, 1976.
56. TEIXEIRA, C. G. Produção de álcool de mandioca: utili zação de bolores na sacarificação do amido. **Bragantia** 10(10): 277 - 286, 1950.
57. TEIXEIRA, C. G. Produção de álcool de substâncias ami láceas. **Boletim do Centro Tropical de Pesquisas e Tec** nologia de Alimentos. 1: 16 - 27, 1964.
58. TEIXEIRA, C. G.; ANDREASEN, A. A.; KOLACHOV, P. Ethyl alcohol from cassaoa. **Industrial and Engineering Chemistry**, 42: 178. - 1783, 1950.
59. TIPPLES, K. H. Uses and applications. In: SHENEY, W. C. & TIPPLES, K. H., eds. **The Amylograph Handbook**. St. Paul, AACC, 1980. p. 12 - 22.
60. UEDA, S.; ZENIN, C. T.; MONTEIRO, D. A.; PARK, Y. K. Production of ethanol from raw cassava starch by a nonconventional fermentation method. **Biotechnol. Bioeng.** 23(2): 291 - 299, 1981.
61. VAN de KAMER, I. H.; VAN GINKEL, L. I. Rapid determina tion of crude fiber in cereals. **Cereal Chem.** 29(4): 239 - 251, 1952.

62. VAN ZUILIKEN, D. J.; STOPL, W.; JANSSEN, L. P. B. M.
Properties of single and twin-screw extruders. In:
JOWITT, R. ed. **Extrusion Cooking Technology**. London,
Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 72-93.
63. WOOTTON, M.; BAUMUNUARACHCHI, A. Application of
differential scanning calorimetry to starch
gelatinization. **Starch**, 31: 262 - 264, 1979.