

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

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA DO AMIDO DE
MANDIOCA PARA OBTENÇÃO DE SUBSTITUTO DE GORDURA:
CARACTERIZAÇÃO DE HIDROLISADOS E APLICAÇÃO EM BOLOS

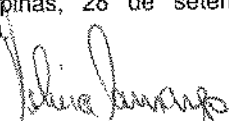
Francy Magdalena Zambrano Sarmiento Cónsole
Engenheira de Alimentos

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Francy Magdalena Zambrano Sarmiento Cónsole aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de setembro de 1998.

Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo
Orientadora

Campinas, 28 de setembro de 1998.

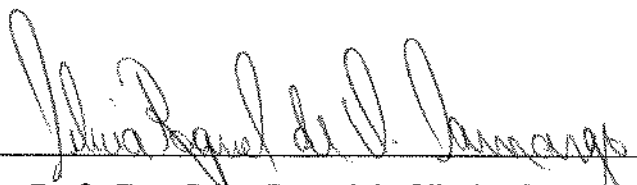

Profa. Dra. CELINA RAQUEL DE OLIVEIRA CAMARGO
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas, para obtenção do título de doutor em Tecnologia de Alimentos

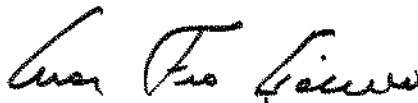
Campinas -SP
1998



BANCA EXAMINADORA



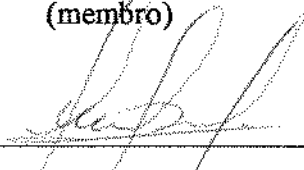
Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo
(orientadora)



Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco
(membro)



Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann
(membro)



Dr. José Luis Ramirez Asqueri
(membro)



Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo da Silva
(membro)

Profa. Dra. Maria do Carmo Guedes
(membro)

Profa. Dra. Marisa Hoelz Jackix
(membro)

Campinas, de 1998.

Aos meus pais Magola e Dario

Ao meu esposo Marcos

A vida

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Professora Celina Raquel de Oliveira Camargo pela orientação, colaboração, apoio, incentivo e amizade

A Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, que possibilitou a orientação deste trabalho

A CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de pesquisa no Ensino Superior) pela bolsa concedida durante o curso de doutorado

Aos técnicos Kelly, Elena, Carolina, Sr. José e Nilo do laboratório de cereais do Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA pela amizade e colaboração

A Profa. Dra. Débora Tavares pela colaboração nas análises de microscopia

Aos meus amigos Dorasilvia, Manuel, Martha e Cida pela amizade e colaboração durante a realização da tese

Aos meus colegas do Laboratório de Cereais pela amizade e ajuda

A todos os amigos que com carinho incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE ANEXOS.....	VII
RESUMO.....	IX
SUMARY.....	XI
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1. AMIDO.....	3
1.1. Estrutura.....	3
1.2. Padrões de cristalinidade.....	4
1.3. Propriedades físico-químicas.....	4
1.4. Viscosidade intrínseca.....	6
1.5. Características microscópicas.....	6
2. AMIDOS HIDROLISADOS.....	7
2.1. Hidrólise enzimática.....	7
2.2. Amidos modificados por ácido.....	7
2.2.1 Definição.....	7
2.2.2. Propriedades.....	8
2.2.3. Obtenção.....	8
2.2.4. Teoria da modificação ácida.....	8
2.2.5. Aplicação de amidos ácido-modificados em alimentos.....	11
3. ÓLEOS E GORDURAS.....	12
3.1. Importância dos óleos e gorduras na percepção do sabor.....	12
3.2. Funções da gordura em bolos.....	13
4. SUBSTITUTOS DE GORDURAS.....	15
4.1. Definição.....	16
4.2. Classificação.....	16
4.3. Substitutos de gordura derivados de amido.....	17
4.3.1. Processos de obtenção.....	18
4.3.1.1. Amido modificado por tratamentos ácido.....	19
4.3.1.2. Amido modificado por tratamento enzimático.....	19
4.3.1.3. Amido modificado por oxidação.....	20
4.3.1.4. Amido hidroxipropilado.....	20
4.3.1.5. Amido esterificado.....	20
4.3.1.6. Amido modificado fisicamente.....	20
4.3.2. Aplicação em produtos de panificação.....	21
4.3.3. Aspectos nutricionais.....	25
4.3.4. Aspectos legais.....	26
III. MATERIAL E MÉTODOS.....	29
1. MATERIAL.....	29
1.1. Matéria prima.....	29
1.2. Reagentes.....	29
1.3. Aparelhos e Equipamentos.....	29
2. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	30
2.1. Avaliação do amido nativo.....	30
2.1.1. Umidade.....	30
2.1.2. Proteína.....	30
2.1.3. Cinza.....	30
2.1.4. Fibra.....	30

2.2. Avaliação do amido de mandioca hidrolisado.....	30
2.2.1. Amilose.....	30
2.2.2. Teste de formação de gel.....	30
2.2.3. Força do gel.....	31
2.2.4. Ponto de fusão.....	31
2.2.5. Termorreversibilidade.....	31
2.2.6. Viscosidade de fluxo a 55°C.....	31
2.2.7. Viscosidade da pasta a 55°C.....	32
2.2.8. Cor.....	32
2.2.9. Reação com iodo.....	32
2.2.10. Dextrose equivalente (DE).....	32
2.2.11. Grau de modificação.....	33
2.2.12. Índice de absorção (IAA).....	33
2.2.13. Índice de solubilidade (ISA).....	33
2.2.14. Microscopia ótica.....	33
2.2.15. Difractograma de raio-X.....	34
2.2.16. Viscosidade intrínseca.....	34
2.3. Aplicação em bolos do amido de mandioca modificado.....	34
2.3.1. Densidade específica da massa.....	34
2.3.2. Volume.....	34
2.3.3. Volume específico.....	35
2.3.4. Cor.....	35
2.3.5. Características internas.....	35
2.3.6. Análise do perfil de textura (TPA).....	35
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	36
3.1. Hidrólise ácida do amido.....	36
3.1.1. Procedimento.....	36
3.1.2. Delineamento experimental.....	36
Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido na hidrólise do amido de mandioca.....	36
Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca através do análise de superfície de resposta.....	37
3.2. Análises complementares dos amidos de mandioca hidrolisados em condições otimizadas.....	39
3.3. Aplicação em bolos do amido de mandioca modificado.....	39
3.3.1. Obtenção do gel.....	40
3.3.2. Preparo dos bolos.....	40
4. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	41
4.1. Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido na hidrólise do amido de mandioca.....	41
4.2. Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca através do análise de superfície de resposta.....	41
4.3. Efeito da substituição parcial da gordura na massa e no bolo.....	43
IV. RESULTADOS E DISCUSÃO.....	45
4.1. Composição química e teor de amilose do amido de mandioca nativo.....	45
4.2. Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido nos hidrólidos do amido de mandioca.....	45
4.2.1. Dextrose equivalente (DE).....	46
4.2.2. Reação com iodo.....	46
4.2.3. Teste de formação de gel.....	50
4.2.4. Força do gel.....	50

4.2.5. Termorreversibilidade.....	55
4.2.6. Ponto de fusão	55
4.2.7. Viscosidade de fluxo a 55 ^o C	55
4.2.8. Cor	61
4.2.9. Avaliação conjunta das características dos hidrolisados nas condições no Ensaio I	66
4.3. Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca nativo	71
4.3.1. Dextrose Equivalente (DE) e reação com iodo	71
4.3.2. Formação e termorreversibilidade do gel	73
4.3.3. Força do gel	73
4.3.4. Ponto de fusão	77
4.3.5. Viscosidade da pasta a 55 ^o C e grau de modificação	81
4.3.6. Cor	85
4.3.7. Índice de absorção em água (IAA) e Índice de Solubilidade em Água (ISA)	89
4.3.8. Relação dos parâmetros dos hidrolisados com os valores de DE	93
4.3.9. Seleção das condições de hidrólise do amido de mandioca para análises complementares e aplicação em bolos	93
4.4. Análises complementares dos amidos de mandioca hidrolisados em condições otimizadas	97
4.4.1. Microscopia ótica	97
4.4.2. Viscosidade intrínseca	101
4.4.3. Difractograma de raio-X	104
4.5. Aplicação em bolos do amido de mandioca modificado (AMM)	107
V. CONCLUSÕES	111
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Difractogramas de raio-X de amidos de tubérculos tropicais.....	5
FIGURA 2. Modelo “cluster” da amilopectina.....	10
FIGURA 3. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I.....	48
FIGURA 4. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na força do gel nos tratamentos do Ensaio I.....	53
FIGURA 5. Variação da força do gel com relação ao Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I.....	54
FIGURA 6. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no ponto de fusão dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	58
FIGURA 7. Variação do ponto de fusão dos hidrolisados com relação ao Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I.....	59
FIGURA 8. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na viscosidade de fluxo a 55°C dos hidrolisados obtidos no Ensaio I.....	62
FIGURA 9. Variação da viscosidade de fluxo dos hidrolisados a 55°C com relação ao Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I.....	63
FIGURA 10. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor L (luminosidade) dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	65
FIGURA 11. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor *a dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	67
FIGURA 12. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor *a dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	68
FIGURA 13. Relação entre o DE e os parâmetros de força, ponto de fusão e viscosidade de fluxo a 55°C dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	69
FIGURA 14. Relação entre o DE e o parâmetro de cor (L) luminosidade dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	70
FIGURA 15. Relação entre os valores de DE e os parâmetros de cor *a e *b dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	70
FIGURA 16. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no DE.....	74
FIGURA 17. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida na força do gel.....	78
FIGURA 18. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no ponto de fusão.....	80
FIGURA 19. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida na viscosidade a 55°C.....	83
FIGURA 20. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no grau de modificação (RVA).....	84
FIGURA 21. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no parâmetro de cor *a.....	87
FIGURA 22. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no parâmetro de cor *b.....	88
FIGURA 23. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no IAA.....	91
FIGURA 24. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no ISA.....	92
FIGURA 25. Relação entre o DE e os parâmetros dos hidrolisados (força, ponto de fusão viscosidade a 55°C).....	94
FIGURA 26. Relação entre o DE e os parâmetros dos hidrolisados (grau de modificação, IAA e ISA).....	95
FIGURA 27. Micrografia em luz normal (100X) do amido de mandioca.....	98
FIGURA 28. Micrografia em luz polarizada do amido de mandioca (100X).....	98
FIGURA 29. Amido hidrolisado nas condições do Tratamento A (100X).....	99

FIGURA 3. Amido hidrolisado nas condições do Tratamento A demonstrando conservação da cristalinidade (100X)	99
FIGURA 31. Amido hidrolisado no Tratamento B. Amido sob luz normal (400X).....	100
FIGURA 32. Mesmo campo da figura 46 sob luz polarizada (400X)	100
FIGURA 33. Micrografia em luz polarizada do amido de batata (25X).....	102
FIGURA 34. Micrografia em luz polarizada (25X) do Paselli SA2.....	102
FIGURA 35. Micrografia em luz polarizada (25X) do amido de milho ceroso nativo	103
FIGURA 36. Micrografia em luz polarizada (12,5X) do N-lite B	103
FIGURA 37. Difractograma do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca modificados nos tratamentos A e B	105
FIGURA 38. Difractograma de raio-X do N-lite B	106
FIGURA 39. Difractograma de raio-X do Paselli SA2	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Atributos e limites para alimentos modificados no seu teor de gordura.....	28
TABELA 2. Condições da hidrólise do Ensaio I.....	37
TABELA 3. Variáveis independentes e níveis de variação	38
TABELA 4. Valores reais e codificados	39
TABELA 5. Composição centesimal e teor de amilose do amido de mandioca nativo	45
TABELA 6. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I	47
TABELA 7. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na coloração obtida na reação com iodo nos tratamentos do Ensaio I	49
TABELA 8. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na formação de gel nos tratamentos do Ensaio I.....	51
TABELA 9. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na força do gel nos tratamentos do Ensaio I	52
TABELA 10. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na termorreversibilidade nos tratamentos do Ensaio I.....	56
TABELA 11. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no ponto de fusão do gel nos tratamentos do Ensaio I	57
TABELA 12. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de na viscosidade de fluxo a 55°C	60
TABELA 13. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos parâmetros de cor dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do Ensaio I.....	64
TABELA 14. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no Ensaio II no Dextrose Equivalente (DE) e na reação com iodo.....	72
TABELA 15. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido nos testes de formação e termorreversibilidade do gel	75
TABELA 16. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido na força dos hidrolisados.....	76
TABELA 17. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no ponto de fusão dos hidrolisados.....	79
TABELA 18. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido na viscosidade da pasta a 55°C e no grau de modificação	82
TABELA 19. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido nos parâmetros da cor.....	86
TABELA 20. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no índice de absorção de água (IAA) e no índice de solubilidade em água (ISA).....	90
TABELA 21. Viscosidade intrínseca dos amidos nativos e hidrolisados de mandioca, batata e milho.....	104
TABELA 22. Cristalinidade relativa dos amidos de mandioca nativo e hidrolisados nas condições dos tratamentos A e B.....	105
TABELA 23. Efeito da substituição parcial da gordura pelo amido de mandioca modificado B ou Paselli SA2 nos parâmetros de qualidade das massas e bolos frescos	108
TABELA 24. Efeito da substituição parcial da gordura nos parâmetros de textura (TPA) dos bolos frescos.....	109
TABELA 25. Efeito da substituição parcial da gordura pelo amido de mandioca B ou Paselli SA2 nos parâmetros de textura (TPA) dos bolos armazenados por 15 dias	110

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Análises de variância (ANOVAS) do Equivalente de Dextrose (DE)	
- Ensaio I	126
ANEXO 1A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no DE	126
ANEXO 1A. ANOVA DE - Teste de tukey	126
ANEXO 2. Análises de variância (ANOVAS) da força do gel - Ensaio I	127
ANEXO 2A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido na força do gel	127
ANEXO 2B. ANOVA da força do gel - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	127
ANEXO 2C. ANOVA da força do gel - Teste de dunnett com relação ao N-lite B	127
ANEXO 3. Análises de variância (ANOVAS) do ponto de fusão - Ensaio I	128
ANEXO 3A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no ponto de fusão	128
ANEXO 3B. ANOVA do ponto de fusão - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	128
ANEXO 3C. ANOVA do ponto de fusão - Teste de dunnett com relação ao N-lite B	128
ANEXO 4. Análises de variância (ANOVAS) da viscosidade de fluxo Ensaio I	129
ANEXO 4A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido na viscosidade de fluxo a 55°C	129
ANEXO 4B. ANOVA da viscosidade de fluxo a 55°C- Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	129
ANEXO 4C. ANOVA da viscosidade de fluxo - Teste de dunnett com relação ao N-lite B	129
ANEXO 5. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor L - Ensaio I	130
ANEXO 5A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro de cor L	130
ANEXO 5B. ANOVA de L- Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	130
ANEXO 5C. ANOVA da viscosidade de fluxo a 55°C- Teste de dunnett com relação ao N-lite B	130
ANEXO 6. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor *a - Ensaio I	131
ANEXO 6A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro *a	131
ANEXO 6B. ANOVA do parâmetro *a - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	131
ANEXO 6C. ANOVA do parâmetro *a - Teste de dunnett com relação ao N-lite B	131
ANEXO 7. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor *b - Ensaio I	132
ANEXO 7A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro *b	132
ANEXO 7B. ANOVA do parâmetro *b - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2	132
ANEXO 7C. ANOVA do parâmetro *b - Teste de dunnett com relação ao N-lite B	132
ANEXO 8. ANOVA do Equivalente de Dextrose (DE) - Ensaio II	133
ANEXO 9. ANOVA da força dos hidrolisados - Ensaio II	134
ANEXO 10. ANOVA do ponto de fusão - Ensaio II	135
ANEXO 11. ANOVA da viscosidade de fluxo a 55°C - Ensaio II	136
ANEXO 12. ANOVA do grau de modificação - Ensaio II	137
ANEXO 13. ANOVA do parâmetro de cor L- Ensaio II	138
ANEXO 14. ANOVA do parâmetro de cor *a - Ensaio II	139
ANEXO 15. ANOVA do parâmetro de cor *b - Ensaio II	140
ANEXO 16. ANOVA do Índice de absorção de água (IAA)- Ensaio II	141
ANEXO 17. ANOVA do Índice de solubilidade em água (ISA) - Ensaio II	142
ANEXO 18. Efeito das condições de hidrólise ácida no DE	143
ANEXO 19. Efeito das condições de hidrólise ácida na força dos hidrolisados	144
ANEXO 20. Efeito das condições de hidrólise ácida no ponto de fusão	145
ANEXO 21. Efeito das condições de hidrólise ácida na viscosidade da pasta a 55°C	146
ANEXO 22. Efeito das condições de hidrólise ácida no grau de modificação	147

ANEXO 23. Efeito das condições de hidrólise ácida no IAA	148
ANEXO 24. Efeito das condições de hidrólise ácida no ISA	155
ANEXO 25. ANOVAS das características da massa e dos bolos frescos	150
ANEXO 25A. ANOVA da densidade específico da massa - Teste de tukey	150
ANEXO 25B. ANOVA do volume dos bolos frescos- Teste de tukey	150
ANEXO 25C. ANOVA do volume específico dos bolos frescos - Teste de tukey	150
ANEXO 25D. ANOVA do parâmetro de cor L dos bolos frescos - Teste de tukey	150
ANEXO 25E. ANOVA do parâmetro de cor *a dos bolos frescos - Teste de tukey	151
ANEXO 25F. ANOVA do parâmetro de cor *b dos bolos frescos - Teste de tukey	151
ANEXO 25G. ANOVA da nota das características internas dos bolos frescos segundo a AACC - Teste de tukey	151
ANEXO 26. ANOVAS dos parâmetros de textura (TPA) dos bolos frescos	152
ANEXO 26A. ANOVA da elasticidade dos bolos frescos- Teste de tukey	152
ANEXO 26B. ANOVA da masticabilidade dos bolos frescos - Teste de tukey	152
ANEXO 26C. ANOVA da gomosidade dos bolos frescos - Teste de tukey	152
ANEXO 26D. ANOVA da fraturabilidade dos bolos frescos- Teste de tukey	152
ANEXO 26E. ANOVA da dureza dos bolos frescos- Teste de tukey	152
ANEXO 27. ANOVAS dos parâmetros de textura (TPA) dos bolos com 15 dias de armazenamento	153
ANEXO 27A. ANOVA da elasticidade dos bolos com 15 dias de armazenamento - Teste de tukey	153
ANEXO 27B. ANOVA da masticabilidade dos bolos com 15 dias de armazenamento - Teste de tukey	153
ANEXO 27C. ANOVA da gomosidade dos bolos com 15 dias de armazenamento - Teste de tukey	153
ANEXO 27D. ANOVA da fraturabilidade dos bolos com 15 dias de armazenamento - Teste de tukey	153
ANEXO 27E. ANOVA da dureza dos bolos com 15 dias de armazenamento - Teste de tukey	154
ANEXO 28. Distribuição de pontos das características internas dos bolos frescos de acordo com a AACC	155

RESUMO

Estudos internacionais têm demonstrado que existe relação entre os ataques cardíacos e o elevado consumo de gordura. Para reduzir estes riscos, têm sido utilizados substitutos de gordura a base de amido com características funcionais similares às da gordura e com menor valor calórico.

Neste estudo, foi avaliado, em dois ensaios, o efeito da hidrólise ácida do amido de mandioca nativo visando obter um produto com características de substituto de gordura para aplicação em bolos. No ensaio I foi avaliado o efeito da interação do tempo (3, 6 e 9 horas) e da concentração de ácido clorídrico (1,5; 3,0 e 4,5%) na hidrólise do amido de mandioca nativo a temperatura constante de (52°C). Os hidrolisados foram avaliados através do dextrose equivalente (DE), reação com iodo, teste de formação de gel, força do gel, termorreversibilidade, ponto de fusão, viscosidade de fluxo a 55°C e cor (L^*a^*b) e comparados com os dos substitutos de gordura comerciais, Paselli SA2 e N-lite B, através do teste de dunnett. Com base nestes resultados e na característica de formação de gel termorreversível foram selecionados os tratamentos 3 (1,5% HCl e 3 horas), 4 (3,0% HCl e 3 horas), 5 (3,0% HCl e 6 horas) e 7 (4,5% HCl e 3 horas).

A partir dos resultados obtidos no ensaio I, foram estabelecidos os níveis das variáveis de hidrólise no ensaio II para a otimização das condições de hidrólise ácida do amido de mandioca para obtenção de hidrolisados com características de substituto de gordura. Neste ensaio foram estabelecidas como variáveis independentes a concentração de ácido (2,0; 3,0 e 4,0% de HCl), o tempo (3, 6 e 9 horas) e a temperatura de hidrólise (43, 47 e 51°C) de acordo com um delineamento de superfície de resposta (RSM) do tipo composto rotacional de 2a. ordem. Os parâmetros físico-químicos e funcionais avaliados nos hidrolisados obtidos no ensaio II foram os mesmos utilizados no ensaio I, acrescidos do grau de modificação (Rapid Visco Analyser), viscosidade da pasta a 55°C (Rapid Visco Analyser), índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA). A característica de formação de gel termorreversível foi utilizada como critério de seleção das faixas dos parâmetros de avaliação para a identificação da região de interesse. Foram identificadas três regiões de interesse através da sobreposição das linhas de contorno dos gráficos de superfície de resposta (temperatura vs. concentração de ácido, a tempo constante; temperatura vs. tempo, a concentração de ácido constante e terceira para concentração de ácido vs. tempo, a

temperatura constante) dos parâmetros dos hidrolisados. Nestas regiões foram selecionados os tratamentos, A (3,5%HCl, 47°C/ 6 horas) e B e C (3,0%HCl, 47°C/7,5 horas) que mostraram efeitos similares, segundo análises complementares de microscopia ótica e viscosidade intrínseca nos amidos hidrolisados.

Os baixos valores de viscosidade intrínseca dos hidrolisados obtidos nos tratamentos A e B sugerem que as hidrólises dos amidos nativos não foi restrita apenas à superfície do grânulo, ocorrendo também a hidrólise na rede molecular do grânulo de amido. Os difractogramas dos amidos A e B indicam que o ácido provocou erosão principalmente na parte amorfa do grânulo. Por outro lado, as micrografias, sob luz polarizada, confirmaram a cristalinidade dos hidrolisados obtidos nos tratamentos A e B.

Foi possível obter bolos frescos (após 4 horas) com parâmetros de qualidade - volume, volume específico, cor do miolo, características internas (de acordo com a metodologia da AACC), elasticidade, gomosidade, fraturabilidade e masticabilidade - iguais às do bolo padrão, quando a gordura da formulação foi substituída nos níveis de 45 e 30% por amido de mandioca modificado e Paselli SA2, respectivamente. Os bolos armazenados por 15 dias, com 30% de Paselli SA2 ou amido de mandioca modificado não diferiram do padrão nos parâmetros de textura, elasticidade, masticabilidade, gomosidade, fraturabilidade e dureza.

SUMMARY

International studies have demonstrated that a relationship exists between heart attacks and high fat consumption. To reduce these risks, fat substitutes based on starch have been used, with functional characteristics similar to those of fat but with a lower caloric value.

In this study two assays were carried out on the effect of acid hydrolysis on native cassava starch aiming at obtaining a product with the characteristics of a fat substitute for application in cakes. In the first assay, the effect of the interaction of time and acid concentration on the hydrolysis of native cassava starch was evaluated, using times of 3, 6 and 9 hours and acid concentrations of 1.5, 3.0 and 4.5% HCl, the temperature being constant (52°C). The hydrolyzed product was evaluated according to its dextrose equivalent (DE), reaction with iodine, gel formation, thermoreversibility test, gel strength, melting point, flow viscosity at 55°C and color (L *a *b) and compared with the commercial fat substitutes Paselli SA2 and N-lite B, using dunnett's test. Based on these results and on the characteristics of the gel formation and thermoreversibility, four treatments were selected n^o3 (1.5% HCl/3 hours), n^o4 (3.0% HCl/3 hours), n^o5 (3.0% HCl/6 hours) and n^o7 (4.5% HCl/3 hours).

Using the results obtained in the first assay, the conditions for hydrolysis in the second assay were established, aimed at optimizing the conditions for the acid hydrolysis of cassava starch to obtain products with the characteristics of fat. In this assay, the following were established as independent variables; the acid concentration (1.5; 2.0; 3.0; 4.0 and 4.5% of HCl), the time (1, 3, 6, 9 and 11 hours) and the hydrolysis temperature (40, 43, 47, 51 and 54°C) in accordance with the response surface methodology (RSM) of the second order rotational composite type. The physico-chemical and functional parameters evaluated in the hydrolyzed product obtained in the 2nd assay were the same as those determined in the first assay, with the addition of the degree of modification (RVA), viscosity at 55°C (RVA), the water absorption index (WAI) and the water solubility index (WSI). The characteristic of the formation of a thermoreversible gel was used as a criteria to select the ranges of the evaluation parameters in order to identify the optimal areas. Three areas were identified from the overlap of the contour lines of the graphs of the response surface methodology (temperature x acid concentration, at constant time; temperature x time, at constant acid

concentration and acid concentration x time, at constant temperature) for the parameters hydrolization parameters of the products. Within these areas, the following treatments were selected, A (3.5%HCl, 47°C/6 hours) and B (3,0%HCl, 47°C/7,5 hours), which showed similar effects according to complementary analyses using the optical microscope, intrinsic viscosity and X-ray diffraction of the hydrolysates.

It was possible to obtain fresh cakes (4hours) with quality parameters (volume, specific volume, crumb color, internal characteristics, springiness, gumminess, fracturability and chewability) the same as those of the standard cake, when the fat of the formulation was substituted at the levels of 45 and 30% by modified cassava starch and Paselli SA2, respectively. The cakes containing 30% Paselli SA2 or modified cassava starch and stored for 15 días, did not differ from the standard cake with respect to the parameters of texture elasticity, chewability, gumminess, fracturability.

I. INTRODUÇÃO

Apesar dos efeitos prejudiciais à saúde atribuídos ao consumo excessivo de gorduras, a maioria dos consumidores considera difícil a exclusão de alimentos ricos em gorduras de sua dieta. Por esta razão, têm sido desenvolvidos ingredientes com baixos teores calóricos que possam atuar em alimentos como substitutos de gorduras (SUMMERKAMP & HESSER, 1990).

Não só a ingestão de gorduras, que contém mais do que o dobro de calorias em relação aos outros macronutrientes, mas principalmente a ingestão de alguns lipídios como colesterol e ácidos graxos específicos, é considerada fator importante no desenvolvimento de algumas doenças degenerativas (VANDERVEEN & GLINSMANN, 1992), vasculares, diabetes, obesidade, além de uma menor expectativa de vida (SINGHAL, 1991). Atualmente as calorias consumidas provenientes da gordura são superiores aos 30% recomendados pela maioria dos profissionais da área da saúde (SUMMERKAMP & HESSER, 1990), o que é considerado como um risco ao consumidor.

Algumas propostas têm sido sugeridas para diminuir o consumo de gorduras, como a modificação dos hábitos alimentares para conduzir a um equilíbrio nutricional, a diminuição do conteúdo de lipídios dos alimentos, sem substituir a gordura e sem modificações drásticas no comportamento alimentar. Uma terceira possibilidade seria a substituição das gorduras nos produtos tradicionais, por ingredientes que apresentem características físico-químicas semelhantes as gorduras, porém com menos calorias (PASCAL, 1992).

O *mouthfeel*, sensação na boca produzida pela gordura, é talvez a mais importante característica a se considerar quando se pretende substituir ou reduzir a gordura em uma formulação (HAUMANN, 1992). Ingredientes que proporcionem este estímulo, podem ser utilizados como substitutos de gorduras (GLICKSMAN, 1991), desde que sejam livres de efeitos tóxicos, não produzam metabólitos diferentes daqueles formados normalmente pelas gorduras ou sejam completamente excretados pelo organismo (SINGHAL, 1991).

Os substitutos de gordura são obtidos, normalmente, de combinações de água com lipídios tensoativos, ou com compostos não lipídicos de baixo conteúdo calórico (proteínas, polissacarídeos), ou pelo uso de substâncias de natureza lipídica de baixo valor calórico

(glicerídios). É também possível a utilização de compostos não calóricos com estrutura química diferente à dos triglicerídios (parafinas e silicones) ou com estrutura semelhante à das gorduras, porém com a ligação éster modificada (ésteres de glicerol, ésteres de carboidratos e ácidos graxos, etc.) (BOATELLA et al., 1993).

Os substitutos de gordura são classificados de acordo com sua natureza, em derivados de carboidratos, de proteínas ou de compostos sintéticos derivados de ácidos graxos (BRYNE, 1992). Nos Estados Unidos, os substitutos de gordura derivados de amido têm despertado maior interesse (53%) quando comparados aos substitutos a base de proteínas (43%), gomas (29%) ou gorduras sintéticas 0,9%)(AVEBE, s.d.). Os substitutos derivados de amido são considerados ingredientes em alimentos, sendo classificados na categoria GRAS (Generally Regarded as Safe) (DEA, 1992).

São citados amidos modificados com características similares às da gordura obtidos através de tratamentos ácido, enzimático e/ou físico (AMERICAN MAIZE PRODUCTS COMPANY, 1991) ou por substituição química. Amidos hidrolisados em altas concentrações (25-50%) e com valores de equivalente de dextrose (DE) inferiores a 20 podem ser utilizados como substitutos de gordura, proporcionando características funcionais e sensoriais similares às da gordura (LUCCA & TEPPER, 1994).

Existem aproximadamente 40 substitutos de gordura comerciais derivados de amido, a maioria introduzida no começo dos anos 90 (ALEXANDER, 1995). No entanto, os trabalhos publicados e as patentes dos fabricantes não definem as condições do processo de modificação do amido. Este trabalho de pesquisa teve como objetivo obter um substituto de gordura para aplicação em bolos a partir do amido de mandioca modificado por tratamento ácido.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. AMIDO

Neste ítem são abordados aspectos relacionados com a estrutura e os fenômenos de gelatinização e retrogradação do amido. São também tratados a viscosidade intrínseca, usada como indicadora do grau de hidrólise do amido, os padrões de cristalinidade e as características microscópicas, técnicas amplamente utilizadas na identificação do amido.

1.1. Estrutura

O amido é um homopolissacarídeo formado por dois polímeros: a amilose e a amilopectina, os dois compostos por unidades de D-glicose. No primeiro, unidas através de ligações glicosídicas $\alpha 1,4$ formando uma estrutura aproximadamente linear. A amilopectina, constituída por cadeias lineares de 20-25 unidades de D-glicose unidas em $\alpha 1,4$, por sua vez, ligadas através de $\alpha 1,6$, apresenta estrutura ramificada. A presença de 4-5% destas ligações intercadeia tem um profundo efeito nas propriedades físicas e biológicas da amilopectina (MANNERS, 1989).

A amilose também se apresenta em uma estrutura helicoidal, dentro da qual podem se acomodar moléculas de iodo, formando um composto de inclusão de cor azul intensa. Esta reação é utilizada para determinação de amilose e como indicativo da presença de amido. Alguns compostos orgânicos, como álcoois alifáticos de cadeia não ramificada, também formam complexos com a amilose. A formação de complexo da amilose e o n-butanol é um dos métodos de separação da amilose (WHISTLER et al., 1984).

Geralmente os amidos contém 15 a 30% de amilose e 85-70% de amilopectina. No entanto, existem algumas variedades de milho, sorgo, cevada e arroz referidas como "waxy" ou "ceroso" que contém baixas quantidades de amilose (0-8%) e amidos com alto teor de amilose (50-70%)(JANE et al., 1994).

O grânulo de amido é birrefringente e sob luz polarizada apresenta uma típica "cruz de malta" que pode ser cêntrica ou excêntrica. Porém, birrefringência e cristalinidade não estão necessariamente relacionadas. A birrefringência indica apenas que existe um alto grau de organização sem que isso se refira a qualquer forma cristalina (ZOBEL, 1988b).

Existem evidências de que a amilopectina é a responsável pela cristalinidade do grânulo de amido. Foi observado através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), anéis de crescimento bem definidos em camadas concêntricas alternadas de alto e baixo índice de refração, densidade, cristalinidade e resistência ou suscetibilidade ao ataque químico e enzimático, com uma pronunciada periodicidade radial de 60-70 Å. (FRENCH, 1984). Esses períodos correspondem ao espaço médio de "clusters" no modelo "clusters" da amilopectina (ROBIN et al., 1974).

O grânulo de amido é composto por zonas alternadas, cristalinas e amorfas, sendo que a parte cristalina corresponde a 50Å de espessura e a parte amorfa a 20Å. A molécula de amilopectina que varia de 1200 - 4000 Å corresponde a espessura do anel de crescimento, sendo que as regiões cristalinas apresentam-se em duplas hélices (FRENCH, 1984)

1.2. Padrões de cristalinidade

Os padrões de difração de raio-X, ajudam na identificação de amidos naturais e no estudo da fração cristalina no grânulo de amido. De acordo com WHISTLER (1984) o grânulo de amido nativo apresenta dois padrões de cristalinidade: O Padrão A, característico de amido de cereais (milho, trigo e arroz) e suas variedades cerosas (ROSENTHAL, 1974) e o B, observado em amido de tubérculos, raízes e frutas (batata, sagu e banana). No entanto, tem-se observado em amidos de ervilha e alguns variedades de feijão um padrão Tipo C que é intermediário entre os tipos A e B. (ROSENTHAL et al., 1974; FRENCH, 1984) Existe um quarto padrão de cristalinidade V, mostrado por complexos de amilose com moléculas orgânicas polares (ZOBEL, 1984).

Os amidos de tubérculos tropicais foram divididos em dois tipos (figura 1). O tipo-A apresentado pelos amidos de mandioca, batata doce e inhame (*Discorea dumerotum*) e o tipo-B, próprio dos amidos de *Canna edulis* e outros inhames (*Discorea alata*, *D. cayenensis*, *D. bulbifera*, *D. rotundata* e *D. esculenta* (GALLANT et al., 1982).

1.3. Propriedades físico-químicas

O grânulo de amido nativo incha ligeiramente em água fria devido a difusão ou absorção de água nas regiões amorfas, sendo o inchamento reversível na secagem. Quando uma dispersão aquosa de amido é aquecida progressivamente ocorre o início da fusão das

regiões cristalinas do grânulo. A temperatura na qual isto acontece é conhecida como “temperatura inicial de gelatinização”. Se o aquecimento continua o amido se hidrata e incha de forma irreversível, a viscosidade aumenta até o máximo e a dispersão se torna transparente. Este fenômeno denominado “gelatinização” provoca mudanças irreversíveis na estrutura do grânulo, perda de birrefringência e do difractograma de raio-X característico (BILIADERIS, 1991). A “gelatinização” se caracteriza pela grande absorção de água, acompanhada da expansão do grânulo e da conseqüente lixiviação das moléculas de amilose para a solução (HOSENEY, 1986). Quando a dispersão de amido gelatinizado é esfriada as moléculas de amilose se aproximam formando zonas cristalinas, com a conseqüente formação de um gel. Esta transformação do amido conhecida como “retrogradação” é acompanhada da expulsão de água das moléculas de amilose (sinerese).

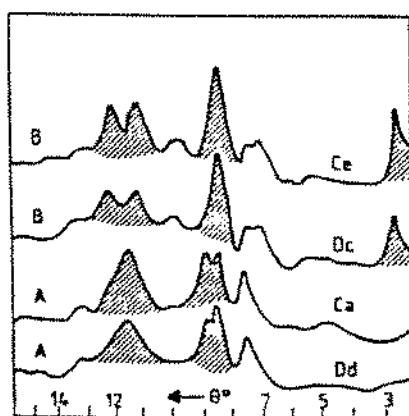


FIGURA 1. Difractogramas de raio-X de amidos de tubérculos tropicais

Tipo A: *Calocasia antiquorum* (Ca) e *Dioscorea dumetorum* (Dd)

Tipo B: *Canna edulis* (Ce) e *Dioscorea cayenensis* (Dc)

Fonte: GALLANT et al (1982)

O poder de inchamento e a solubilidade do amido dependem da origem (LEACH et. al., 1959). Os amidos de cereais normais e cerosos exibem curvas de inchamento e solubilidade de dois estágios, o que sugere a presença de dois tipos de forças de associação no grânulo. O amido de cereal normal apresenta menor poder de inchamento que o amido ceroso, sugerindo que a amilose fortalece a estrutura micelar do grânulo. O amido de mandioca apresenta taxa de

inchamento uniforme a temperaturas menores que os amidos de cereais, indicando um menor grau de associação e forças de associação mais uniformes, mostradas na curva de poder de inchamento em estágio único. A suspensão de amido submetida ao aquecimento apresenta incremento na viscosidade até atingir um valor máximo de pico. Quando comparados nas mesmas condições, o amido de batata apresenta o maior pico de viscosidade máxima, seguido dos amidos de mandioca e milho ceroso. Os grânulos de amido de batata, mandioca e milho ceroso têm alta capacidade de inchamento sob agitação, com conseqüente enfraquecimento das forças de associação tornando-se frágeis perante o atrito mecânico. Já os amidos de milho e trigo apresentam temperaturas de pasta maiores e picos de viscosidade menores em relação aqueles dos amidos de batata, mandioca e milho ceroso. Estes últimos não apresentam inchamento excessivo resultando em pastas que apresentam picos de viscosidade baixos e ligeira queda na viscosidade durante o cozimento. A formação de complexo entre a amilose e os lipídios presentes nos amidos de trigo e de milho causam a diminuição do inchamento do grânulo e o fortalecimento do mesmo, o que se reflete na estabilidade de pasta destes amidos durante o cozimento (WHISTLER et al., 1984)

Os amidos de milho e trigo retrogradam mais facilmente que os amidos de batata e mandioca, possivelmente devido a seu alto teor de amilose (28%) e ao seu tamanho molecular relativamente baixo (DP entre 2000 e 1200). O amido de milho ceroso apresenta taxa de retrogradação mais baixa (SWINKELS, 1985b).

1.4. Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é essencialmente uma medida da fricção interna ou resistência ao deslocamento de moléculas de alto peso molecular em solução e, quando determinada em uma série homóloga de um tipo único de moléculas, constitui um excelente critério de avaliação do tamanho molecular. A viscosidade intrínseca tem sido usada como indicador do grau de hidrólise em amidos modificados por ácidos, diminuindo com a intensidade do tratamento (LEACH, 1963).

1.5. Características microscópicas

Os amidos comuns são facilmente identificados através de microscopia com luz polarizada usada para determinar seu tamanho, forma e posição do hilum (JANE et al., 1994). Os grânulos de amido diferem entre si na forma, tamanho e outras características físicas, de

acordo com sua origem. Os grânulos de amido de mandioca são redondos ou ovais, com uma indentação lateral. De acordo com TRUBELL (1944) seu tamanho varia de 5 a 35 μm , com diâmetro médio de 20 μm e hilum centrado (SRIVASTAVA et al., 1970; CIACCO & D'APPOLONIA, 1976) citaram amido de mandioca com tamanho variando de 7,8 a 19,5 μm .

2. AMIDOS HIDROLISADOS

O amido pode ser hidrolisado através de ácidos ou de enzimas. Neste item são abordados aspectos gerais da hidrólise enzimática do amido. No entanto as propriedades, obtenção, estrutura e aplicação na indústria de alimentos dos amidos modificados com ácido são apresentados em detalhes.

2.1. Hidrólise enzimática

As enzimas que hidrolisam o amido são conhecidas como amilases e são encontradas em cereais maltados, fungos ou bactérias e preparações pancreáticas. Entre as amilases de maior interesse para a indústria se encontram aquelas que liqüefazem ou solubilizam o amido sem induzir a uma extensiva degradação da molécula. A mais conhecida, dentro deste grupo, é a α -amilase, endoenzima que hidrolisa as ligações α -1,4. O maior efeito desta enzima é a redução da viscosidade da pasta final devido a uma mínima produção de dextrinas e açúcares, tendo grande aplicação na indústria de cervejas. Outro tipo de amilases de grande utilidade industrial é constituída pelas sacarogênicas. Estas enzimas hidrolisam o amido com uma alta produção de açúcares redutores, como maltose ou glicose e outros polímeros doces de maior peso molecular, conhecidos como xaropes de glicose. A enzima que hidrolisa diretamente o amido em glicose é conhecida como glucoamilase ou amiloglucosidase e hidrolisa as ligações α -1,4 e α -1,6. O amido de mandioca é preferido na fabricação de glicose devido ao seu baixo teor de proteína (GRACE, 1977).

2.2. Amidos modificados por ácido

2.2.1 Definição

De forma genérica, denominam-se amidos modificados por ácidos aqueles que foram tratados com ácido a temperatura abaixo do ponto de gelatinização (WHISTLER, 1984).

2.2.2. Propriedades

O amido modificado por ácido não apresenta mudanças significativas na sua forma granular, tem birrefringência similar (DONOVAN & BERKELEY, 1988) e essencialmente, a mesma insolubilidade em água fria, em relação ao amido nativo. No entanto, apresenta menor viscosidade de pasta quente, maior relação viscosidade fria/viscosidade a quente (poder de gelificação), maior número de álcali, menor viscosidade intrínseca, menor afinidade com iodo, incremento na solubilidade em água a temperaturas inferiores à de gelatinização e maior temperatura de gelatinização (RADLEY, 1976b).

2.2.3. Obtenção

O primeiro amido tratado por ácido reportado foi a *Naegeli Amilodextrina*, em 1984. Nesse processo, foi obtida uma fração ácido-resistente constituída por grânulos altamente fragmentados através do tratamento do amido com ácido sulfúrico (15%), durante um mês, à temperatura ambiente. Em 1986, LINTNER, obteve amido modificado mantendo sua forma granular, ou *amido Lintnerizado*. Nesse trabalho, amido de batata foi tratado com ácido clorídrico (15%) por 7 dias, à temperatura ambiente, ou por 3 dias a 40°C, ou, alternativamente, com ácido sulfúrico a 15%, por 7 dias a 40°C, com os mesmos resultados no três casos (MA & ROBYT, 1987).

De maneira geral o amido modificado é obtido por agitação de uma suspensão de amido (40%) em ácido clorídrico ou sulfúrico (0,1 a 0,2N) a temperaturas de 50 a 55°C, durante o tempo necessário para se obter um amido com as características requeridas (KERR 1950). A determinação da fluidez durante o processo e sua relação com o tempo de hidrólise é de grande ajuda no controle do processo. Existe uma variedade de métodos que utilizam este parâmetro. Após a hidrólise do amido ter sido alcançada, a reação é suspensa por ajuste do pH ao redor de 6, com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. O amido é filtrado e seco. (ROHWER & KLEM, 1984).

2.2.4. Teoria da modificação ácida

Durante a modificação ácida ocorre uma erosão gradual do grânulo, com conseqüente produção de açúcares solúveis, porém, a julgar pela aparência microscópica e pela difração de raio-X, a estrutura cristalina do grânulo se mantém intacta. A modificação ácida do amido se

dá inicialmente pela ação do ácido sobre a região amorfa do grânulo que é mais suscetível a degradação (FRENCH, 1984). Através de microscopia eletrônica de transmissão em amido de milho modificado por ácido foi observado que os anéis de baixa densidade eletrônica do grânulo, região amorfa, foram completamente desintegrados, enquanto que os anéis de alta densidade eletrônica, relativos à região cristalina apresentaram desintegração limitada (MULSSUMAN & WAGONER, 1968). Como consequência da hidrólise da região amorfa do grânulo, foi observado redução da viscosidade da pasta, aumento da habilidade de formação de gel (RADLEY, 1976b) e aumento da cristalinidade (ROBIN et al., 1974).

ROBIN et al. (1984) estudaram a hidrólise progressiva do amido de batata com ácido clorídrico 2,2N a 35°C, por um período de 40 dias. A porcentagem de amido solubilizado em relação ao tempo de hidrólise mostrou uma curva com dois estágios distintos. O primeiro, de alta velocidade, atribuído à hidrólise da região amorfa e correspondente ao período de 0 a 8 dias de hidrólise e, o segundo estágio, de 8 a 40 dias, com baixa velocidade, devido à lenta hidrólise da região cristalina. O amido com 85% de hidrólise (40 dias), apresentou difractograma de raio-X similar ao do nativo, com relação a localização dos picos, porém, com maior intensidade, o que mostrou o ataque preferencial do ácido na região amorfa do grânulo. Utilizando a técnica de cromatografia em gel, seguida de digestões enzimáticas sucessivas com pululanase e β -amilase, foram estudadas as frações do amido de batata lincnerizado após 15, 70 e 85% de hidrólise, correspondentes respectivamente a 2, 20 e 40 dias de tratamento ácido. No início da hidrólise, foram obtidas três frações; a fração I, composta principalmente por material ramificado; a fração II, identificada enzimaticamente como material de ramificação simples e grau de polimerização (GP) de 25, e a fração III, essencialmente linear com GP de 15. Com o decorrer do tempo a fração I desapareceu e as frações II e III aumentaram. Após 40 dias de hidrólise, foram obtidas apenas as frações II e III; no entanto, a última fração incrementou consideravelmente, aparecendo como a parte mais ácido-resistente e cristalina do grânulo de amido. Segundo ROBIN et al., (1974), estes resultados podem ser explicados através do modelo "clusters" da amilopectina, através do qual se explica a formação das frações II e III, ácido-resistentes. Neste modelo, admite-se que a associação em "clusters" das cadeia A com GP de 15, constituem a região cristalina do grânulo de amido, com dimensão de 60Å (Figura 2). Nas áreas intercristalinas, se encontraria a maioria das ligações α -1,6, susceptíveis à hidrólise, e que permitem a formação de material com uma ramificação simples e linear. A localização de algumas ligações α -1,6 em áreas menos susceptíveis à hidrólise e portanto mais

comprometidas com as áreas cristalinas, pode ser a explicação da presença de material com ramificação única no amido modificado por ácido.

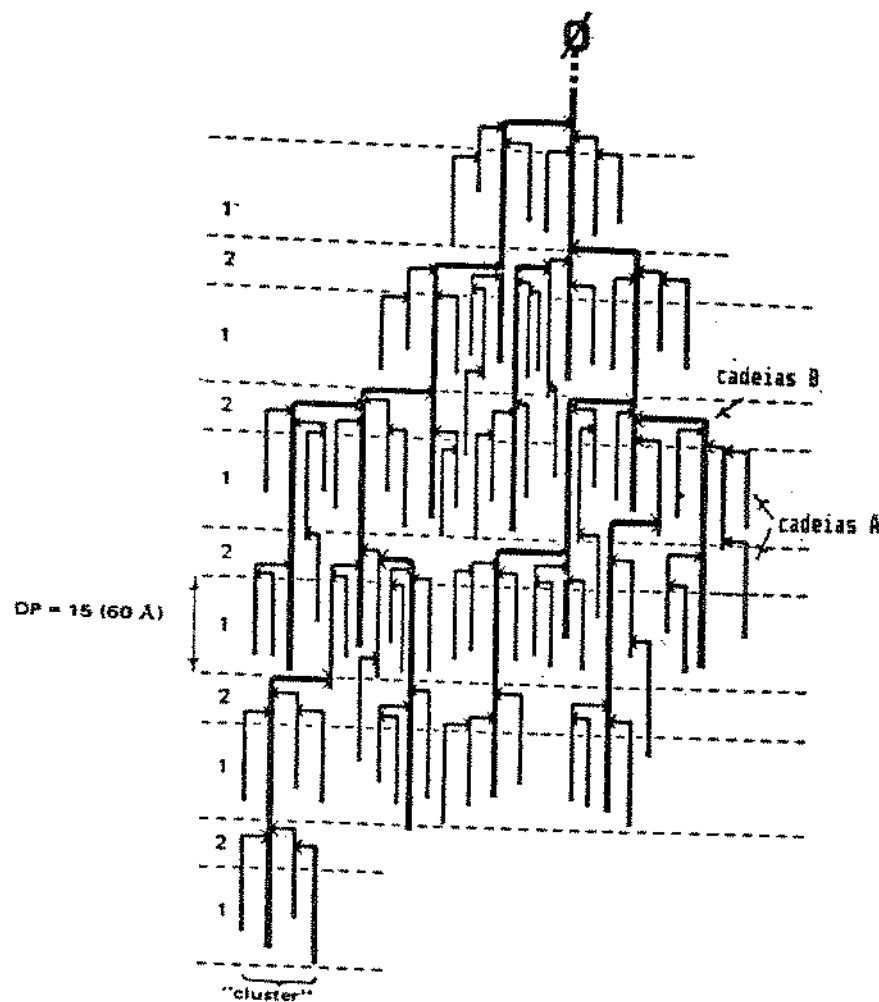


FIGURA 2. Modelo "cluster" da amilopectina

1= Áreas cristalinas, 2= Áreas amorfas, Ø= Extremo reductor, DP= Grau de polimerização

Fonte: ROBIN et al (1974)

2.2.5. Aplicação de amidos modificados por ácido em alimentos

Amidos modificados por ácidos têm grande aplicação na confecção de geléias e gomas (RADLEY, 1968; NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1988). Suas pastas quentes, com alto teor de sólidos produzem géis claros (WHISTLER & PASCAL, 1967) e firmes no resfriamento (WHISTLER, 1984) e, devido à viscosidade menor que a do amido nativo, podem ser facilmente despejadas nos moldes.

O amido modificado através de ácido é também utilizado em formulações de *fondant* (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1988) e de bolos. Um maior efeito amaciante foi observado em bolos quando a farinha de trigo foi substituída parcialmente por amido de trigo ácido-modificado, quando comparado com a utilização de amido de trigo nativo (RADLEY, 1976a).

As maltodextrinas obtidas através da hidrólise ácida ou enzimática do amido são definidas pelo FDA (Food and Drug Administration) como polímeros não doces de sacarídeos que consistem de unidades de D-glucose unidas primariamente por ligações α 1-4 e com valores de DE (Dextrose Equivalente) inferiores a 20 (GRAIN PROCESSING CORPORATION, 1992). O DE é expresso como a porcentagem de hidrólise das ligações glicosídicas, indicando o poder redutor. A dextrose utilizada como padrão e o amido têm DE 0 e 100, respectivamente (SETSER & RACETTE, 1992).

Utilizadas em alimentos para conferir corpo, viscosidade, textura suave e estável, as maltodextrinas aumentam o teor de sólidos solúveis, inibem a cristalização e controlam o ponto de congelamento (CANDIDO & CAMPOS, 1996). Suas partículas de tamanho fino são responsáveis pela maciez, cremosidade e *mouthfeel* em vários produtos alimentícios. As maltodextrinas com baixos valores de DE ajudam a prevenir a formação de cristais grandes e arenosos em balas e confeitos, possuem baixa umectância e facilitam a secagem de materiais higroscópicos por *spray-dryer*. Maltodextrinas com valores de DE entre 5 e 25, quando utilizadas em formulações de coberturas para carnes empanadas, além de proporcionar aparência atraente, preservando a umidade da carne durante o cozimento, mantendo-a suculenta e tenra (MANGIERE et al., 1973). Na preparação de premisturas para molhos, as maltodextrinas proporcionam rápida solubilização e textura suave (CARNATION COMPANY, 1983).

As maltodextrinas que apresentam baixos valores de DE têm propriedades mais próximas às do amido nativo e funcionam de maneira mais efetiva como substitutos de gordura que as maltodextrinas com altos valores de DE (SETSER & RACETTE, 1992).

3. ÓLEOS E GORDURAS

As características nutricionais, sensoriais e funcionais dos alimentos dependem em grande parte da presença de óleos e gorduras. Neste item é abordada sua importância na percepção do sabor e na textura de bolos.

3.1. Importância dos óleos e gorduras na percepção do sabor

Os óleos e gorduras pertencem à classe dos lipídios, sendo, predominantemente, triglicerídios, ou seja, ésteres de glicerol com ácidos graxos, contendo pequenas quantidades de ácidos graxos livres, fosfatídeos, vitaminas lipossolúveis e mono e diglicerídios. Os óleos e gorduras são componentes importantes dos mais diversos produtos alimentícios, desde produtos de panificação, laticínios, sorvetes, até alimentos para crianças. São os principais constituintes dos *shortenings* e das margarinas (DZIEZAK, 1989).

Os óleos e gorduras têm sido reconhecidos por suas propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas. Constituindo a fonte mais concentrada de calorias, as gorduras fornecem 9 kcal por grama, o dobro das fornecidas por proteínas e carboidratos (DZIEZAK, 1989). São fonte de importantes ácidos graxos essenciais (precursores de compostos hormonais que regulam diversas funções fisiológicas), responsáveis pelo transporte de vitaminas lipossolúveis. Os óleos e gorduras proporcionam gosto, cor (VANDERVEEN & GLINSMANN, 1992), aroma e textura característicos, auxiliam a transferência de calor nos alimentos fritos e promovem a sensação de saciedade após sua ingestão (DZIEZAK, 1989).

O *mouthfeel* (sensação tátil na boca), combinação de vários parâmetros básicos como, viscosidade (corpo), lubrificação (cremosidade, suavidade), absorção/adsorção (efeito fisiológico na percepção do gosto), coesividade e adesividade (extensão ou demora na percepção do flavor) e "waxiness" (cerosidade na cavidade oral) está associado ao conteúdo, tipo e ao ponto de fusão da gordura (BLENFORD, 1987).

As gorduras modificam o perfil de sabor, especialmente por afetar a partição de compostos de sabor entre a matriz alimentar, saliva, a cavidade oro nasal e as superfícies receptoras na cavidade oral. As moléculas de gordura podem ser inodoras ou insípidas, mas geram moléculas com sabor por decomposição, oxidação, hidrólise, ou reações enzimáticas. A gordura atua não só como geradora de moléculas que conferem sabor, mas também como transportadora ou solvente para estes compostos (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

A maioria dos sabores é constituída por misturas de compostos químicos que podem ser hidrofílicos ou lipofílicos. A distribuição água-gordura de um alimento afeta a partição e o impacto destes compostos em graus variáveis. Na presença de lipídeos, os componentes lipofílicos ligam-se a moléculas de gordura através de interações hidrofóbicas e forças de Van der Waals. Na ausência de lipídios, os compostos ligam-se fracamente à matriz alimentar, sendo pouco percebidos (PLUG & HARING, 1993).

A interação de componentes de sabor com carboidratos, que substituem as gorduras, modifica o perfil e o impacto do sabor. Devido às características polares dos carboidratos, as interações são principalmente do tipo dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio. No caso de substitutos derivados de amido, o componente lipofílico se complexa com a amilose. Na hélice formada pelas repetidas unidades de glicose, os grupos hidrofílicos se orientam para o exterior, formando uma região hidrofóbica no interior da hélice. Quando isto ocorre em um meio pobre em gordura, as moléculas dos componentes lipofílicos do sabor se dirigem para o interior da estrutura da amilose, o que afeta a percepção do sabor, uma vez que não conseguem interagir com os receptores de sabor, sem que a hélice seja rompida. A presença de emulsificantes também afeta o perfil e o impacto de sabor, através da formação de um complexo insolúvel do emulsificante com a amilose, impedindo a interação desta com o componente de sabor, o que melhora sua estabilidade e a percepção do sabor

3.2. Funções da gordura em bolos

As massas de bolo contendo gordura são complexas emulsões de gordura ou óleo em uma fase aquosa contendo farinha, açúcar, ovos e outros componentes.

A importância de óleos e gorduras em produtos de panificação depende, essencialmente do tipo de produto. Fundamentalmente, o uso de gordura como ingrediente em produtos de fermentação química baseia-se na sua capacidade de reter ar durante o processo

de batimento. As características de volume, granulosidade e textura de um bolo com alto teor de gordura dependem basicamente da capacidade da gordura de incorporar ar à massa. Micrografias da massa mostram bolhas de ar retidas na fase gordurosa (MATZ, 1960).

A gordura retém ar em forma de pequenas células ou bolhas que atuam como núcleo para acumulação de vapor de água e dióxido de carbono (produzido por fermentos químicos) liberados durante o cozimento, o que resulta na expansão e subsequente incremento do volume. Quando a temperatura alcança o ponto de fusão da gordura (37-40°C), as bolhas de ar presentes na fase lipídica passam para a fase aquosa (BLANSHARD et al., 1987). O calor coagula a proteína na fase contínua formando uma firme matriz que retém permanentemente as bolhas de ar, dando as características do miolo (THE PILLSBURY COMPANY, 1993). Se não houver estabilização das bolhas de ar, retidas na mistura, estas podem rapidamente coalescer e escapar da massa, produzindo um produto sem volume e com textura indesejável.

A fração cristalina da gordura, contendo pequenos cristais na forma β , e com grande área de superfície (BLANSHARD et al., 1987), desempenha a principal função na estabilização do ar retido na massa, mantém a estrutura física do produto e proporciona gosto característico (GLICKSMAN, 1991). A plasticidade da gordura é obtida através de misturas de ácidos graxos que oferecem uma proporção sólido/líquido adequada à temperatura na qual a gordura vai ser utilizada (BENNION & BAMFORD, 1973). O óleo (líquido) não tem capacidade de reter ar na massa e, além disso, tem efeito negativo no volume e estrutura do bolo, devido ao rompimento das células de ar formadas durante o processo de aeração. No entanto, o seu menor custo justifica a sua utilização em bolos. Para compensar o efeito negativo dos óleos são utilizados emulsificantes (BLANSHARD et al., 1987).

A deficiência na incorporação de ar originada pela eliminação da gordura, pode ser corrigida com a utilização de fermento químico. No entanto, a liberação de dióxido de carbono durante o cozimento aumenta o tamanho das células de ar, originando produtos com granulosidade grosseira e grandes cavidades. Existe a necessidade de formar numerosas células pequenas de ar, durante a etapa de mistura, para se obter um produto com granulosidade fina e uniforme. A massa deve ter suficiente viscosidade para sustentar as bolhas de ar enquanto elas incrementam em tamanho.

A gordura lubrifica o miolo (YACKEL & COX, 1992), cobrindo as moléculas de amido e glúten na forma de um filme fino, evitando a formação de uma matriz tridimensional contínua de glúten, relacionada com a dureza do miolo (BENNION & BAMFORD, 1973). A gordura também emulsifica o líquido que hidrata e amacia o miolo, reduz o envelhecimento (retrogradação do amido, a perda de umidade, maciez e sabor) (THE PILLSBURY COMPANY, 1993) e estende a vida de prateleira dos produtos de panificação (PYLER, 1988). As propriedades organolépticas dos produtos podem ser controladas de acordo com o tipo de gordura (animal, vegetal, etc), a quantidade e a forma de utilização no processo de fabricação (BARKER & CAUVIN, 1994).

A incorporação de ar na massa de bolos pode ser realizada por três métodos diferentes: No primeiro é feita a mistura da gordura e do açúcar para a incorporação de ar na gordura e conseqüentemente na massa. No segundo método é utilizado surfactante para facilitar a incorporação de ar na fase aquosa, mediante a diminuição da tensão superficial entre as fases. No terceiro método é feita a mistura da massa em alta velocidade para incorporar ar mecanicamente na fase aquosa, o que segundo BATH et al., (1992) torna as massas menos estáveis que as feitas pelo primeiro método.

4. SUBSTITUTOS DE GORDURAS

Os relativos altos níveis de gordura requeridos em produtos de panificação, se substituídos, poderão representar reduções significativas no teor calórico do produto. No entanto, a substituição nestes produtos é difícil devido a importante função que desempenha a gordura na estrutura (BARKER & CAUVIN, 1994).

Os estudos sobre a obtenção de substitutos de gordura iniciaram durante a década de 40, a partir dos resultados obtidos por Deuel, sobre a digestibilidade de óleo de soja, e de Strycker, sobre os efeitos dos óleos minerais no trato digestivo conforme citado por LaBARGE, 1988. A seguir, é apresentado a definição e classificação dos substitutos de gordura, dando ênfase aos obtidos a partir do amido, seus métodos de obtenção e aplicação em panificação.

4.1. Definição

O termo "substituto de gordura" se aplica a substâncias que, quando utilizadas para substituir a gordura tradicional contida em um alimento, apresentam certas propriedades físicas e organolépticas desejáveis de uma substância gordurosa e, ao mesmo tempo, não apresentam características indesejáveis das mesmas. Substitutos de gordura também têm sido utilizados para se referir aqueles lipídios que, devido a sua estrutura ou elevado ponto de fusão, não são digeríveis ou são apenas parcialmente digeríveis pelo homem (VANDERVEEN & GLINSMANN, 1992).

4.2. Classificação

Os substitutos de gordura são classificados de acordo com sua natureza, em: derivados de carboidratos, de proteínas ou de compostos sintéticos derivados de ácidos graxos (BRYNE, 1992). De acordo com seu mecanismo de ação, os substitutos existentes enquadram-se em dois grupos. O primeiro formado por derivados de carboidratos ou proteínas modificados com propriedades emulsificantes ou capazes de formar géis especiais. O segundo grupo, formado por compostos não calóricos, com propriedades semelhantes às dos lipídios, cujas ligações ésteres são modificadas (ésteres de lipídios com açúcares, com poliglicerol, com polietilenoglicol ou com ácidos policarboxílicos análogos de lipídios) (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Os substitutos de gordura podem se classificar com base em diferentes critérios. Segundo HAUMANN (1992) e GLICKSMANN (1991) podem ser classificados em 10 categorias: emulsificantes ou agentes ativos de superfície; compostos sintéticos (ésteres de sacarose, triglicerídios propoxilados); hidrocolóides (goma guar, goma xantana); derivados de amido (maltodextrinas, hidrolisados); hemiceluloses; β - glucanas (farelo de aveia hidrolisado); agentes solúveis para volume (polidextrose); micropartículas (proteínas), combinações e misturas funcionais.

Vários termos têm sido utilizados para designar os substitutos de gordura. *Fat mimetics* são ingredientes que apresentam sensação na boca similar à da gordura, requerem incorporação de altos teores de água para sua aplicação e não podem ser utilizados em frituras. Os substitutos de gordura baseados em carboidratos e proteínas apresentam características de *fat mimetics* (LUCCA & TEPPER, 1994). Os *Fat substitutes* são compostos sintéticos, com

estrutura química similar à da gordura, não hidrolisáveis por enzimas digestivas e estáveis a altas temperaturas devido a suas características físicas (DEA, 1992). O termo geral *Fat replacers* é usado para substâncias que apresentam características de substituto de gordura. Por outro lado foram propostos os termos *calofats*, para a denominação genérica daquelas gorduras ou óleos não metabolizáveis, total ou parcialmente (0 e 5 Kcal/g) e *calfats*, para compostos diversos (derivados de amidos e proteínas), que podem ser absorvidos e metabolizados pelo organismo. (BOATELLA et al., 1993).

4.3. Substitutos de gordura derivados de amido

Amidos de várias fontes, modificados química, enzimática e/ou fisicamente (GENERAL FOODS CORPORATION et al., 1981; LUCCA & TEPPER, 1994; THOMAS J. LIPTON CO, 1994) têm sido utilizados como substitutos de gordura. Estes amidos atuam como estabilizantes e/ou emulsificantes e proporcionam cremosidade, auxiliando na retenção de umidade e melhorando a claridade da pasta. Novos tipos de amidos produzidos por seleção genética de variedades de milho (DUXBURY, 1992) estão sendo utilizados no desenvolvimento de substitutos de gordura (JACKEL, 1991). A origem do amido, o tipo e grau de modificação determinam suas características físicas de termorreversibilidade, capacidade de gelificar, resistência ao aquecimento, ao cisalhamento e a pH baixos (LUCCA & TEPPER, 1994). Amidos de batata, milho e mandioca têm sido utilizados para obtenção de substitutos de gordura, sendo recomendados amidos com um conteúdo médio de amilose de 20%. Entre os amidos de batata, milho e mandioca a escolha do último se justifica pelo seu baixo teor de proteínas e lipídios, que o distingue como matéria prima, principalmente pela formação de pasta de cor clara e sabor neutro (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985; WALTER, 1992). Além disso, recentes estudos indicam características de competitividade do amido de mandioca frente ao amido de milho, pois as etapas de extração e processamento são mais simples e baratas, devido à menor concentração de proteínas e lipídios, não necessitando de pré-condicionamento para sua extração.

A tecnologia envolvendo amido como substituto de gordura provavelmente originou-se com os trabalhos de Richter e colaboradores (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, 1976 a, b), referentes a maltodextrinas de batata obtidas através da hidrólise enzimática com α -amilase. Quando a dispersão hidrolisada é seca, são obtidos produtos hidrolisados do amido facilmente solúveis em água, à temperatura ambiente ou a 95°C (McPHERSON & SEIB, 1997). Estes formam géis opacos termorreversíveis (SCHIERBAUM et al., 1992;

ALEXANDER, 1995), com textura e *mouthfeel* similares aos da gordura, no resfriamento em concentrações superiores a 20% (p/p), enquanto que em concentrações inferiores, formam soluções estáveis. Estes géis fundem a temperaturas inferiores a 100°C, sendo que o ponto de fusão varia linearmente entre 60 e 75°C em géis com 20 a 40% de sólidos (p/p) (BULPIN et al., 1983). Durante a formação do gel, foi observado, por ressonância magnética nuclear, uma transição de uma solução homogênea a um sistema de duas fases. De acordo com estudos de raio-X, este sistema consiste de sólidos (em parte cristais) agregados em uma solução líquida (de outros componentes da maltodextrina), em uma estrutura altamente organizada. As zonas de interação contêm cristais de amilose retrogradada em estado β . As análises das propriedades termodinâmicas destas zonas têm demonstrado que pequenas mudanças na sua entropia são suficientes para formar géis termodinamicamente estáveis (SCHIERBAUM et al., 1992).

Segundo (BULPIN et al., 1983) as propriedades dos produtos hidrolisados do amido são atribuídas ao ataque preferencial da α -amilase na região amorfa do grânulo de amido, conduzindo a uma hidrólise extensiva da amilose e parcial da amilopectina. O efeito deste tratamento foi considerado por este autor similar ao de "lintnerização" usado por Robin e Mercier (ROBIN et al., 1974) no estudo da estrutura da amilopectina e do grânulo de amido.

As maltodextrinas são compostos hidrofílicos com um grande número de ligações hidroxílicas disponíveis para ligar moléculas de água, capazes de criar uma rede de carboidrato-água com textura similar à da gordura. Interagem com gomas, fibras e emulsificantes proporcionando corpo e *mouthfeel* similares a gordura. Na forma de pó, podem ser utilizadas como substitutos de gordura em misturas com ingredientes secos ou em forma de gel, com textura de gordura hidrogenada, obtida a partir de uma dispersão (25%p/p) aquecida e resfriada (NONAKA, 1997).

4.3.1. Processos de obtenção

Os tratamentos ácido e enzimático são os mais citados na obtenção de substitutos de gordura a partir do amido. No entanto, alguns amidos oxidados e quimicamente modificados, como os hidroxipropilados e esterificados, podem ser utilizados. O amido nativo é a matéria prima geralmente utilizada na obtenção de substitutos de gordura através de tratamento ácido,

enzimático ou por oxidação, mais podem ser também utilizados amidos substituídos quimicamente com grupos ésteres, fosfatos e éteres e amidos com ligações cruzadas.

4.3.1.1. Amido modificado por tratamento ácido

Através da hidrólise parcial, química ou enzimática do amido podem ser obtidas maltodextrinas com baixo DE (INGLETT & GRISAMORE, 1991), as quais, em sua maioria, são apropriadas como substitutos de gordura, devido as propriedades de retenção de umidade, viscosidade, corpo por apresentar sensação na boca similar a gordura (BEST, 1991).

Segundo a patente da NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION (1985) para obtenção de substitutos de gordura para uso em sorvete e maionese, amidos de mandioca e milho foram tratados com ácido sulfúrico ou clorídrico. No processo de obtenção de maltodextrinas, o amido foi tratado a uma temperatura abaixo da temperatura de gelatinização (52°C). À dispersão de amido em água (40% p/v, em base seca), foi adicionado o ácido (3%p/p). Geralmente, a reação acontece em um período de 8-16 h, depois do qual a dispersão é neutralizada com álcali (pH de 5,5) e o amido é recuperado por filtração. No caso de obtenção de dextrinas, o amido geralmente é tratado com HCl (0,05-0,15%) e seco a temperatura de 115-120°C durante 3 horas até umidade final de 3-4%. A temperatura pode ser incrementada a 160°C durante o tempo necessário para o amido ter a requerida viscosidade da pasta quente. A dextrinização é preferida porque a recuperação do amido é simples e econômica. O amido de mandioca produz dextrinas de alta qualidade que formam excelentes géis de gosto suave.

4.3.1.2. Amido modificado por tratamento enzimático

No processo de hidrólise enzimática do amido, o pH da dispersão é ajustado a 5,6-5,7 com ácido ou álcali. Uma pequena quantidade de α -amilase, aproximadamente 0,02% (p/p de amido), é adicionada e a dispersão é aquecida acima da temperatura de gelatinização do amido. Quando o grau de conversão foi alcançado, de acordo com a viscosidade da pasta quente requerida, o pH é diminuído a 2,0 com adição de ácido, para desativar a enzima, sendo mantido esse pH por um período de no mínimo 10 minutos, para, a seguir, ser reajustado. A dispersão de amido resultante é geralmente aquecida para solubilizar o amido e desativar a enzima residual (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985)

4.3.1.3. Amido modificado por oxidação

Na preparação de amido modificado por oxidação, uma dispersão aquosa de amido (35-45%) é usualmente tratada com uma solução de hipoclorito de sódio contendo 2% de cloro ativo. Geralmente, a reação acontece a um pH 8-10 a uma temperatura de 21-38°C. A mistura resultante da reação é neutralizada a um pH de 5,0-6,5, quando a requerida viscosidade é alcançada. O excesso de oxidante é eliminado por adição de uma solução de bissulfito de sódio. O produto da reação é lavado para remover as impurezas, solubilizar o amido e sub-produtos da reação, e o amido recuperado por filtração é seco.

4.3.1.4. Amido hidroxipropilado

Para a obtenção de amido hidroxipropilado é adicionado sulfato de sódio (5 a 20% p/p) a uma dispersão aquosa de amido (19^o Be). A seguir, 0,07 moles de NaOH por unidade de glicose são misturados à dispersão, que é transferida a um equipamento de refluxo onde recebe óxido de propileno (4 a 15%) em um período de 30 minutos. A seguir, a dispersão é agitada durante 30 minutos, à temperatura ambiente e mantida de 40 a 50°C, durante 20 horas, com constante agitação. O pH é ajustado a 5,5-6,0 com HCl ou H₂SO₄ e o amido recuperado por centrifugação é novamente disperso em água (19^o Bé). O amido lavado é secado de forma convencional até 12% de umidade e passado por uma peneira de 30 mesh (AMERICAN MAIZE PRODUCTS, 1991)

4.3.1.5. Amido esterificado

Na obtenção do amido esterificado é adicionado anidrido acético ou succínico (2,5%p/p) a uma dispersão de amido (25%p/p) com pH entre 8 e 10. A seguir a dispersão é mantida a temperatura de 40°C durante 5 horas. Quando o grau de substituição requerido foi alcançado a dispersão é neutralizada e o amido é recuperado, lavado e seco (AMERICAN MAIZE-PRODUCTS COMPANY, 1996)

4.3.1.6. Amido modificado fisicamente

Recentemente, amidos de grânulo pequeno, similar ao tamanho da micela de gordura (~2 micrômetros), têm recebido atenção e, devido ao seu sabor e textura similares aos da gordura, têm sido propostos como substitutos de gordura (JANE et al., 1992). Amidos de grânulos menores são mais difíceis de isolar que os maiores, devido aos custos envolvidos na

sua produção, o que os torna economicamente menos viáveis, quando comparados com os amidos comuns. Por essa razão, pequenas partículas de amido têm sido obtidas a partir de amido de milho normal, por combinação de hidrólise ácida e atrito mecânico. O amido nativo hidrolisado por ácidos fortes (clorídrico ou sulfúrico) em solução aquosa, alcoólica ou aquosa/alcoólica (1:1), torna-se frágil, produzindo pequenas partículas, quando submetido a moagem manual ou em moinho de bola. O diâmetro médio das partículas de amido produzidas por este método varia entre 1,2 a 1,8 micra, dependendo das condições da hidrólise ácida. Sob luz polarizada, estas partículas mostram forte birrefringência, ausência da cruz de malta e padrão de raio-X tipo A (JANE, 1992).

BATISTA, citado por JANE (1992), patenteou um método que utiliza a combinação de tratamento químico e físico para preparar géis estáveis a partir de dispersões de amilose ou amido com 85% de amilose. O material é primeiro hidrolisado por refluxo ácido e, depois, quebrado em pequenas partículas utilizando moinho a alta velocidade ou alta pressão. A desintegração mecânica é realizada em presença de água. O produto finamente dividido caracteriza-se pela sua capacidade de formar suspensões estáveis em meio líquido. A suspensão contém suficientes partículas submicron que previnem a separação das fases, resultando em uma suspensão estável.

4.3.2. Aplicação em produtos de panificação

Para substituir a gordura em um alimento é necessário, primeiramente, se determinar a sua função. Alguns parâmetros a serem considerados são: percepção do sabor, sensação na boca, textura, condições do processamento, vida de prateleira, estabilidade microbiana e atividade de água. Um substituto de gordura deve ter tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 3 micrometros para promover textura cremosa e partículas de tamanho similar aos cristais de gordura (20 a 30 μm) para produzir géis deformáveis, com textura curta. Além disso, os substitutos de gordura devem apresentar capacidade de reter e estruturar água promovendo a percepção de umidade associada com produtos de panificação com alto teor de gordura.

O efeito de sinergismo de vários componentes pode ser utilizado na substituição de gordura (WARD, 1997). Um sistema ideal que substitui a gordura é constituído por um agente espessante, que possui a capacidade de lubrificar, um agente que confira corpo, utilizado com o objetivo de controlar a adsorção/absorção do alimento nos receptores da língua, e por

micropartículas, geralmente insolúveis, que dão a sensação de maciez (SETSER & RACETTE, 1992).

O conhecimento da funcionalidade das micropartículas na simulação da gordura foi uma grande conquista para a indústria. Nesta categoria, encontram-se os agregados de cristais de amido, proteínas de soro e ovo, agregados de celulose, goma guar e maltodextrinas com baixo DE.

Existem no mercado diversas maltodextrinas, **Oatrim**, **Paselli SA2** e **Rice*Trin 3 Complete™** com baixo DE, formadoras de gel com características similares às da gordura amplamente utilizadas na fabricação de produtos de panificação com baixo teor de gordura, como: bolos, *muffins* e amanteigados (NONAKA, 1997).

O substituto de gordura **Oatrim** é uma mistura de β -glucanas e maltodextrinas, com DE inferior a 5, obtida através de hidrólise enzimática do farelo ou farinha de aveia. São produzidos **Oatrim-1**, a partir de farinha de aveia sem farelo, **Oatrim-5**, a partir de farinha de aveia integral, e **Oatrim-10**, a partir de farelo de aveia, com teores de 1-2; 5-6 e 10% de β -glucanas, respectivamente. A ingestão de β -glucana tem despertado particular interesse devido à capacidade de reduzir o colesterol. O **Oatrim** é amplamente utilizado em diversos produtos de panificação (ALEXANDER & ZOBEL, 1994) como pães, amanteigados e bolos, onde, no máximo, 75% da gordura pode ser substituída (BYRNE, 1992).

O **Paselli SA2** é uma mistura de maltodextrinas de amido de batata, produzida através de hidrólise enzimática, com valores de DE inferiores a 3. Os géis termorreversíveis, com características similares às da gordura, são obtidos após resfriamento a 4°C, das dispersões aquosas (25%p/p) (BYRNE, 1992). Estes géis apresentam maiores força e estabilidade em valores de pH nas faixas de 3 a 7 e de 3 a 5, respectivamente. O **Paselli SA2** é miscível em gorduras, óleos e outros componentes dos alimentos, podendo substituir mais de 50% das gorduras em produtos de panificação (AVEBE, s.d.). Devido a sua estabilidade a pH baixos e altas temperaturas e solubilidade em água fria, este substituto de gordura pode ser usado em alimentos ácidos, pasteurizados e preparados a frio, respectivamente, não devendo ser submetido a temperaturas acima de 100°C, por longos períodos de tempo (KAPER & GRUPPEN, 1987).

O **N-lite B** é uma mistura de maltodextrinas obtida a partir de amido de milho ceroso submetido a hidrólise enzimática, para uso como substituto de gordura em produtos de panificação (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL COMPANY, 1992). Géis termorreversíveis, com características similares aos produzidos com os substitutos de gordura citados anteriormente, podem ser obtidos após tratamento de uma dispersão de **N-lite B** (25%p/p) a 95°C e resfriamento a 4°C.

O **Rice*Trin 3 Complete™** é uma mistura de maltodextrinas com valores de DE inferiores a 3 (SANDER, 1992) obtida a partir do tratamento enzimático de farinha de arroz. O gel é obtido misturando uma dispersão aquosa (15% p/p) durante 15 minutos em água fria. Utilizada como substituto de gordura em pó ou em forma de gel, pode substituir 50% da gordura em bolos e amanteigados. Componentes do arroz como proteína, minerais, niacina, riboflavina, tiamina e outras vitaminas não são retirados durante o processo de obtenção do **Rice*Trin 3 Complete™** (PSZCZOLA, 1991).

Existem maltodextrinas, **Lycadex 200** e **Maltrin-100** que embora não formem gel, são utilizadas como substitutos de gordura em amanteigados e bolos (ALEXANDER, 1994). O **Maltrin-100**, com valor de DE de 10, produzido a partir de amido de milho, proporciona textura, corpo, forma filme e apresenta propriedades umectantes (GRAIN PROCESING CORPORATION, 1992).

Existem também dextrinas formadoras de gel utilizadas como substitutos de gordura. O **N-Oil** e o **Instant N-Oil** são dextrinas obtidas a partir da modificação ácida do amido de mandioca, utilizadas na substituição de gorduras em bolos e amanteigados (ALEXANDER & ZOBEL, 1994). A solução (>20% p/p), aquecida a 88°C pode ser adicionada diretamente ao produto ou resfriada, para obter um gel com textura similar à da gordura hidrogenada.

Existem substitutos de gordura comerciais classificados como “amidos modificados”, como o **Sta-Slim™ 143** e o **Stellar** obtidos a partir de amidos de batata e milho, respectivamente. O primeiro, substitui parcialmente a gordura em tortas de queijo (SUMMERKAMP & HESSER, 1990) e produtos de panificação (AKOH & SWANSON, 1994). O **Stellar**, obtido através da hidrólise ácida controlada, é misturado com goma xantana para ajudar na hidratação e dispersão. O tratamento ácido hidrolisa apenas a estrutura amorfa do grânulo. De acordo com HARRIS e DAY (1993), o estado físico da macromolécula do

Stellar é responsável pelas propriedades funcionais como substituto de gordura. O produto consiste de pequenos cristais de amido insolúveis que, quando colocados em água e submetidos ao cisalhamento, são dispersos, apresentando grande área de superfície. A água, a qual é integralmente misturada aos cristais hidrofílicos é imobilizada ao redor ou entre os cristais. A área e a natureza insolúvel dos cristais são responsáveis pela grande quantidade de água imobilizada. Os cristais com a água imobilizada se agregam, formando partículas grandes e irregulares, de 3 a 5 micra de diâmetro, dando origem a um gel reologicamente estável, que se assemelha à gordura em aparência e funcionalidade (A.E. STALEY CO., 1991). O produto proporciona estrutura cremosa, sistemas alimentares estáveis e sabor suave. Em produtos de panificação, reduz o envelhecimento, estendendo a vida de prateleira (HEWITT, 1993). O envelhecimento parece ser ocasionado pela interação de amido e da proteína, à medida que a água migra para o exterior do produto. Possivelmente, o **Stellar** mantenha a água fortemente ligada e interfira fisicamente com a interação água/proteína. Pode ser utilizado em alimentos que são submetidos a processamento térmico moderado, sendo estável a temperaturas de congelamento, dependendo da quantidade de água e ingredientes no sistema alimentar (PSZCZOLA, 1991). Substitui 60-80% da gordura em produtos de panificação (BYRNE, 1992).

O **Amalean I** é substituto de gordura obtido a partir de amido de milho com alto teor de amilose, que consegue substituir de 75-100% da gordura em produtos de panificação. Pode ser utilizado nas formas de gel (8%) ou em pó, sendo estável a valores de pH ácidos, ao aquecimento e cisalhamento (AKOH & SWANSON, 1994).

O **Tapiocaline** é um derivado de farinha de mandioca utilizado como substituto de gordura em formulações de produtos de panificação. No Brasil, é produzido o **Lorelite 3** (Lorenz) a partir do amido de mandioca, que pode ser usado em forma de dispersão ou de gel, substituindo até 100% da gordura em produtos de panificação, mantendo a textura e sabor originais do alimento (FIGUEIREDO, 1997).

Amidos pré-gelatinizados têm sido utilizados durante vários anos em bolos, devido a suas propriedades de retenção de umidade e aumento da viscosidade da massa melhorando desta forma a incorporação de ar e, em alguns casos, a manipulação da massa (WARING, 1988). Atualmente, estes amidos são utilizados em formulações de substitutos de gordura para bolos. Estes substitutos são sistemas que utilizam, além de amidos pré-gelatinizados, outros

ingredientes, como: emulsificantes (mono, diglicerídios e poliglicerol monoéster), goma guar, leite desengordurado (WARING, 1988), açúcares, polidextrose, materiais celulósicos (celulose microcristalina, carboximetil celulose ou celulose microcristalina), goma xantana e agentes levedantes (THE PILLSBURY COMPANY, 1993).

Amidos modificados (esterificados ou hidroxipropilados) pré-gelatinizados, misturados com amidos nativos pré-gelatinizados, maltodextrinas, emulsificantes e gordura vegetal hidrogenada têm sido usados em substitutos de gordura para produtos de panificação como tortas, amanteigados e folhados (AMERICAN MAIZE-PRODUCTS COMPANY, 1996)

4.3.3. Aspectos nutricionais

A substituição de gorduras por produtos que reduzem o conteúdo calórico e diminuem a exposição a lipídios específicos, que aumentam o risco de ocorrência de doenças degenerativas, implica em uma melhoria das características nutricionais do alimento. Na prática, no entanto, a validade desta hipótese irá depender das propriedades físicas e bioquímicas dos substitutos de gordura e da extensão do uso dos substitutos na dieta. Além disso, devem ser também considerados os possíveis efeitos adversos desses compostos no organismo. Ingredientes não digeridos durante sua passagem pelo trato gastrointestinal podem causar ou contribuir para o bloqueio do intestino e, em alguns casos, podem causar efeitos laxativos (VANDERVEEN & GLINSMANN, 1992). Além disso, substitutos de gordura baseados em carboidratos, parcial ou totalmente não digeríveis, podem reduzir a biodisponibilidade de componentes da dieta (HASSEL, 1992). No entanto, os produtos derivados de amido através de tratamentos, ácido ou enzimático, são prontamente digeridos e, portanto, considerados seguros, quando utilizados em níveis moderados na dieta (VANDERVEN & GLINSMANN, 1992)

Em 1994, foi mencionado que a substituição de gordura por amido, em uma série de produtos, levou a perdas de vitaminas A, E e K e ácido linoléico, da ordem de 3 a 13%, o que justificaria a adição desses micronutrientes para manter a integridade nutricional do alimento (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Embora os carboidratos forneçam 4 Kcal/g, os substitutos de gordura derivados de amido são normalmente utilizados em soluções de 25 ou 50%, contribuindo apenas com 1 ou 2

Kcal/g respectivamente, o que representa uma redução significativa de consumo de calorias, quando comparado com o valor energético das gorduras (9 Kcal/g).

4.3.4. Aspectos legais

Segundo o Food and Drug Administration (FDA) os substitutos de gordura não são reconhecidos como uma classe distinta para fins de avaliação, estando enquadrados na seção de alimentos, drogas e cosméticos (GILLIS, 1988).

A aprovação de novos substitutos de gordura envolve decisões complexas, por ser difícil estimar o consumo provável e os efeitos acumulativos no organismo humano. Além disso, os critérios utilizados para a avaliação toxicológica dos substitutos de gordura devem ser diferentes daqueles utilizados para outros ingredientes, considerando-se que os substitutos de gordura podem representar grandes porcentagens na dieta de um indivíduo.

Ao contrário dos substitutos derivados de proteínas ou lipídios, os derivados de carboidratos apresentam poucas restrições de ordem toxicológica, estando em sua grande maioria aprovados ou em vias de serem aprovados pelo FDA (HASSEL, 1993). Os substitutos derivados de amido são considerados ingredientes em alimentos e estão dentro da categoria *Generally Regarded as Safe* (GRAS) (DEA, 1992). As maltodextrinas se encontram dentro desta categoria e portanto não precisam aprovação do FDA (NONAKA 1997).

No Brasil não existe, ainda, legislação específica sobre a utilização de substitutos de gordura. A resolução No. 38/76 fixa somente as características essenciais para os amidos modificados de uso geral em alimentos, ou seja, amidos que não apresentam, necessariamente, as propriedades de substituto de gordura. Em 1993 foi criada a categoria dos **alimentos para fins especiais**, definidos como aqueles especialmente formulados e /ou produzidos, adequados à utilização em dietas diferenciadas ou opcionais destinados a pessoas sãs, ou não, nos quais se introduz alguma modificação no conteúdo de nutrientes, adequados à utilização em dietas diferenciadas e/ou opcionais, atendendo às necessidades de pessoas em condições metabólicas e fisiológicas específicas.

A Portaria nº 29, de 13 de janeiro de 1998 classifica os alimentos para fins especiais em: *alimentos para ingestão controlada de nutrientes* (controle de peso, praticantes de atividade física, dietas para nutrição enteral e para ingestão controlada de açúcares); *alimentos*

para grupos populacionais específicos (transição para lactantes e crianças de primeira infância, gestantes e nutrízes, alimentos a base de cereais para alimentação infantil, formulas infantis, alimentos para idosos) e *alimentos para dietas com restrição de nutrientes* (carboidratos, gorduras, proteínas e sódio). O último grupo inclui alimentos modificados nos quais se diminui ou substitui (total ou parcialmente) seu teor lipídico.

De acordo com a Portaria nº 29, de 13 de janeiro de 1998 o uso do termo *light* ou “lite” ou “leve” poderá ser aplicado quando for cumprido o atributo “baixo”. Os termos *low* e *free* são específicos dos atributos “baixo” e “não contém”, respectivamente. Os termos “alto teor” e “rico” são sinônimos (tabela 1).

TABELA 1. Atributos e limites para alimentos modificados no seu teor de gordura

Componente	Atributo	Limites no produto pronto para consumo
Gorduras totais	baixo	máx. 3g de gorduras/100g (sólidos) máx. 1,5/100ml (líquidos)
	sem gordura	máx. 0,5g de gorduras/100g (sólidos) ou 100ml (líquidos)
Gorduras saturadas	não contém	max. 10% do valor energético total max. 0,1g de gordura saturada/ 100g (sólidos) ou 100 ml (líquidos)
Colesterol	baixo	max. 20 mg colesterol/100 g (sólido) max. 10 mg colesterol/100 ml (líquidos) max. 1,5g de gordura saturada/100g (sólidos) e max. 0,75g de gordura saturada/100g (líquidos). Energia fornecida por gorduras deve ser no max. 10% do valor energético total. Max. 5mg colesterol/100g (sólidos) ou 100 ml (líquidos)
	não contém	máx. de 1,5g de gordura saturada/100g (sólidos) max. 0,75 gordura saturada/100 ml (líquidos). Energia fornecida por gorduras saturadas deve ser no max. 10% do valor energético total

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS DIETÉTICOS (1998)

III. MATERIAL E MÉTODOS

1. MATERIAL

1.1. Matéria prima

A matéria prima utilizada neste trabalho foi amido comercial de mandioca nativo, doado pela empresa Fleischman. Foram também utilizados, para efeito de comparação, os substitutos de gordura comerciais Paselli SA2 e N-lite B, produzidos pela AVEBE e pela National Starch & Chemical Industrial Ltda., respectivamente.

1.2. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de qualidade p.a (para análise).

1.3. Aparelhos e Equipamentos

Foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho os seguintes equipamentos:

- Balança semi-analítica Mettler, modelo P. 1200
- Colorímetro Minolta CR 300
- Digestor de proteínas
- Balança analítica Bosch, modelo S 2000
- Estufa de secagem Fanem, modelo 320 SE - Circulação mecânica
- Destilador de proteínas Tecnal, modelo TE-036-E
- Potenciômetro Digimad DM 20
- Rapid Visco Analyser (RVA) 3D
- Agitador magnético Marconi, modelo TE-089
- Texture analyser TA-XT2
- Medidor de umidade por lâmpada infravermelho AND, modelo AD 4714
- Mufla com controle de temperatura FLYEVER FE 30
- Centrífuga FANEM Modelo 204NR
- Espectrofotômetro BECKMAN DU-70
- Microscópio JENAVAL
- Difractômetro de raio-X Carl Zeiss Modelo URD-6

2. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.1. Avaliação do amido nativo

2.1.1. Umidade

De acordo com o método nº 44-15A da AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY - AACC (1995)

2.1.2. Proteína

Segundo o método nº 46-13 recomendado pela AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY - AACC (1995)

2.1.3. Cinza

Método nº 08-01 recomendado pela AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY - AACC (1995)

2.1.4. Fibra

Segundo o método de KAMER & VAN GINKEL (1952)

2.2. Avaliação do amido de mandioca hidrolisado

2.2.1. Amilose

O teor de amilose foi determinado segundo o método de WILLIAMS, et. al. (1970)

2.2.2. Teste de formação de gel

A formação do gel foi determinada de acordo com a metodologia descrita por NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION (1985). As amostras (8g b.s.) foram dispersas em 24 ml de água em béquer de 50 ml, sendo anotado o peso total. Para as amostras do ensaio I a dispersão foi aquecida em chapa a 95-100°C por 15 min., novamente pesada e levada ao peso inicial com água destilada. Para as amostras do ensaio II o tratamento térmico foi realizado utilizando-se o sistema de aquecimento do Rapid Visco Analyzer (RVA). A temperatura inicial foi de 60°C e, após os primeiros 4 min, a temperatura atingiu 95°C, mantendo-se esta temperatura durante 15 min., diminuindo a 85°C nos últimos 2 min. do teste. Em seqüência, a dispersão foi resfriada à temperatura ambiente e a seguir refrigerada à 5°C

durante 18 h. Após este período o béquer foi deixado à temperatura ambiente por 2 horas, observando-se a formação de gel.

2.2.3. Força do gel

A força do gel foi determinada segundo procedimento recomendado pela NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION (1985) e pela AMERICAN MAIZE PRODUCTS (1992). A determinação da força do gel preparado conforme item 2.2.2. foi realizada em Texturômetro TA-XT2, utilizando-se probe nº 5 (5mm diâmetro cilíndrico), velocidade pré-teste 5,0 mm/s, velocidade teste 0,2 mm/s, velocidade pós-teste 5,0 mm/s e distância 4 mm.

2.2.4. Ponto de fusão do gel

O ponto de fusão das amostras foi determinado segundo procedimento citado pela AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR (1976a). A determinação do ponto de fusão do gel, preparado conforme item 2.2.2. foi realizada em um banho maria a 100°C, sob agitação com um termômetro, sendo a mudança de consistência observada visualmente. O ponto de fusão foi considerado como a temperatura na qual o gel se apresentou totalmente fundido.

2.2.5. Termorreversibilidade

Após determinação do ponto de fusão, o gel fundido foi deixado resfriar à temperatura ambiente, e a seguir refrigerado a 5°C. Após 18h foi observado visualmente a formação de gel.

2.2.6. Viscosidade de fluxo a 55°C

A determinação da viscosidade de fluxo a 55°C dos hidrolisados obtidos no ensaio I e dos substitutos de gordura comerciais N-lite B e Paselli SA2, expressa em segundos, foi realizada de acordo com a NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION (1985). Uma dispersão aquosa contendo de 25% (p/p) de amostra foi aquecida em chapa a 95°C durante 10 minutos sob agitação manual intermitente e resfriada a 60°C. À dispersão foi adicionada a quantidade de água correspondente à perda de peso que ocorreu durante o aquecimento. A seguir, 100ml da dispersão, a 55°C, foram colocados na parte superior de um funil de vidro específico para o teste, sendo registrado o tempo necessário para o material fluir pelo mesmo. Este valor representa a viscosidade de fluxo a 55°C. O funil foi previamente

calibrado, usando 100ml de água, de modo que fossem gastos 6 segundos para a água fluir pelo funil. As dimensões do funil utilizado nesta análise foram: diâmetros interno e externo da boca 9,5 e 10,0 cm, respectivamente, distância entre a boca e o vértice do cone 9,5 cm. O vértice do cone e a haste do funil (com comprimento total de 13 cm), apresentam diâmetros interno e externo de 0,4 e 0,6 cm, respectivamente. A haste do funil, a uma distância de 6 cm do vértice, apresenta diâmetros interno e externo de 0,7 cm e 0,9 cm, respectivamente. A uma distância de 9cm do vértice, os diâmetros da haste diminuem voltando às medidas iniciais.

2.2.7. Viscosidade da pasta a 55°C

A determinação da viscosidade da pasta a 55°C das amostras do ensaio II foi feita utilizando o RVA. Foram pesados 8g (b.s.) de amostra no copo do RVA e adicionados 24 ml de água destilada. A temperatura inicial da dispersão foi de 60°C. A temperatura atingiu 95°C nos primeiros 4 min mantendo-se a esta temperatura durante 10 min diminuindo a 55°C nos últimos 3 min do teste. A viscosidade da pasta a 55°C é a viscosidade (em cPs) à 55°C.

2.2.8. Cor

A cor dos géis foi determinada num Colorímetro Minolta modelo CR 300. O ângulo de leitura foi de 2° e o luminante C (luz do dia). O sistema utilizado foi o L (preto 0/branco100), a*(verde-/vermelho+) e *b(azul-/amarelo+) color space (referido também como CIELAB). Os géis foram preparados de acordo com o item 2.2.2.

2.2.9. Reação com iodo

A uma dispersão contendo 0,10 g (b.s) de amostra de em 20 ml de água foi adicionada 1 gota de solução padrão de iodo (0,2g de iodo sublimado+2g KI em 100ml de água destilada). A reação com iodo foi detectada visualmente.

2.2.10. Dextrose Equivalente (DE)

O dextrose equivalente foi expresso como a percentagem de açúcares redutores determinados no sobrenadante da dispersão das amostras, após centrifugação a 2000 rpm, durante 10 minutos, e ajuste do pH a 7,5, de acordo com SOMOGY (1945).

2.2.11. Grau de modificação

O grau de modificação das amostras foi determinado no RVA. Suspensões de amido, 5g (14% b.s) em 25ml de água, foram submetidas ao aquecimento conforme metodologia para amidos ácido-modificados apresentada no manual do RVA. Nos primeiros 4,5 min. do teste, a temperatura aumentou de 60 a 95°C, mantendo-se constante durante 4 min., a seguir diminuindo a 30°C, em 20 min. O grau de modificação é a relação entre as viscosidades máxima e final.

2.2.12. Índice de absorção (IAA)

O IAA foi determinado segundo ANDERSON et al. (1969), com algumas modificações. Uma dispersão de 2,5 g (b.s.) de amostra em 30 ml de água, a 30°C, foi colocada em tubos de 50 ml e, em seguida agitada em agitador mecânico por 30 minutos e depois centrifugada a 3900 - 4000 rpm, por 10 minutos, em centrífuga Fanem mod. 204NR. O sobrenadante foi retirado cuidadosamente, colocado em placa de petri previamente tarada e seco em estufa com circulação de ar, a 105°C, até peso constante. O gel que restou no tubo foi pesado e o IAA (g de gel /g de matéria seca) foi calculado através da relação:

$$\text{Índice de absorção de água (IAA)} = \frac{\text{peso do gel (g)}}{\text{peso da amostra (g)} - \text{resíduo de evaporação (g)}}$$

2.2.13. Índice de solubilidade (ISA)

O IAA também foi determinado de acordo com o método de ANDERSON et al. (1969), com pequenas modificações. A relação do sobrenadante evaporado na determinação do IAA e o peso da amostra em base seca expressa em porcentagem, é o ISA (ANDERSON et al. 1969).

$$\text{Índice de solubilidade em água ISA} = \frac{\text{peso do resíduo de evaporação}}{\text{peso da amostra em base seca}} \times 100$$

2.2.14. Microscopia ótica

Pequenas quantidades das amostras de amido foram colocadas sobre lâminas de microscópio e cobertas com uma gota da solução de glicerina em álcool etílico (1:1). Foram a seguir recobertas com uma laminula e após uma hora de repouso foram observadas ao

microscópio sob luz transmitida normal e polarizada. As micrografias foram efetuadas com filme branco e preto comercial (Neopan SS, 135mm Asa 100)

2.2.15. Difractograma de raio-X

Os difractogramas de Raio-X foram feitas utilizando radiação de Cu linha $K\alpha$, $\lambda = 1.542$ ⁰ A (monocromador de LiF), sendo a velocidade de varredura de 1° por minuto, em condições de trabalho de 30Kv e 20mA.

A cristalinidade relativa dos amidos foi determinada traçando no difractograma uma linha na base dos picos principais. A área total delimitada por esta linha e os picos, expressa em dm^2 é a cristalinidade relativa (SAHAI et al., 1996).

2.2.16. Viscosidade intrínseca

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

2.3. Aplicação em bolos do amido de mandioca modificado

2.3.1. Densidade específica da massa

A densidade específica da massa do bolo foi determinada pela relação entre o peso da massa do bolo (g) e o seu volume (cm^3)

2.3.2. Volume

O volume foi medido pelo método do deslocamento de sementes utilizando um aparato composto por funil para alimentação das sementes, recipiente para colocação dos bolos e proveta graduada. Inicialmente foi determinada a quantidade de sementes de painço necessária para preencher todo o volume do recipiente. As sementes foram alimentadas através do funil para o recipiente por queda livre para permitir uma acomodação natural. A quantidade de painço foi nivelada passando uma régua na borda do recipiente. A seguir foi retornada ao funil somente a quantidade de sementes necessária para preencher o volume do recipiente. Os bolos

foram colocados no recipiente e o painço do funil foi alimentado no recipiente em queda livre. A quantidade de painço foi nivelada usando o mesmo procedimento citado e as sementes deslocadas pelo bolo foram retornadas ao funil. Finalmente, o painço do funil foi alimentado a proveta e volume lido. Este volume corresponde ao volume do bolo.

2.3.3. Volume específico

O volume específico foi calculado pela relação entre o volume do bolo (cm^3), determinado pelo método de deslocamento de sementes (item 2.3.2) e a massa do mesmo (g).

2.3.4. Cor

A cor do miolo dos bolos frescos (4 horas) foi determinada de acordo com o item 2.2.8.

2.3.5. Características internas

As características internas (células, granulidade, textura, cor do miolo e sabor) foram avaliadas através da distribuição de notas (Anexo 28) de acordo com o Método 10-90 da AACC- (American Association of Cereal Chemists, 1995)

2.3.6. Análise do perfil de textura (TPA)

Através da análise do perfil de textura (TPA) dos bolos obtido no Texturômetro TA-XT2 (probe de alumínio P/100 (*compression platens* de diâmetro de 100mm), velocidade pré-teste 5,0 mm/s, velocidade teste 2 mm/s, velocidade pós-teste 5,0 mm/s e distância 10,0 mm, ciclo até contagem de 10 e com medida de força em compressão) foram determinados os parâmetros de dureza (força necessária para se obter uma determinada deformação), elasticidade (velocidade com que uma amostra deformada volta a sua condição inicial de não deformação, após a remoção da força deformante), gomosidade (dureza x coesividade), fraturabilidade (força com que o material fratura), e masticabilidade (gomosidade x elasticidade x adesividade).

Os bolos foram fatiados utilizando uma cortadeira elétrica e as duas fatias centrais foram utilizadas para a análise. Os perfis de textura foram determinados nos bolos frescos (após 4 horas) e armazenados por 15 dias.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Hidrólise ácida do amido

3.1.1. Procedimento

Foram preparadas dispersões de amido nativo a 40% (p/p) às quais foi adicionado o ácido clorídrico puro sob forte agitação mecânica. A hidrólise foi realizada em banho maria a 52°C sob agitação manual intermitente (ensaio I) e mecânica (ensaio II). Após a hidrólise o pH da dispersão foi ajustado para $5,50 \pm 0,20$, com NaOH 1N. O amido foi, a seguir, recuperado por centrifugação (2000 rpm/10 min.), sendo feita uma lavagem com água destilada, seguida de centrifugação para recuperar o amido, nas condições anteriormente citadas. A seguir, foi realizada a secagem do amido em estufa com circulação forçada de ar a 45°C durante 24-48 horas. O sobrenadante da primeira centrifugação foi ajustado a pH $7,5 \pm 0,2$ com NaOH 1N para determinação do dextrose equivalente (DE).

3.1.2. Delineamento experimental

Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido, na hidrólise do amido de mandioca

O tratamento ácido do amido de mandioca foi realizado de acordo com um desenho fatorial 3^2 completo, tendo como variáveis o tempo de hidrólise (3, 6 e 9 horas) e a concentração de HCl (1,5; 3,0 e 4,5%p/p). A temperatura foi fixada em 52°C. Estas condições de hidrólise foram estabelecidas após testes preliminares baseados em informações limitadas contidas apenas em patentes que citam faixas amplas de variação das variáveis de hidrólise do amido. O delineamento foi constituído de 9 tratamentos realizados em triplicata, de forma aleatória. (Tabela 2).

As amostras do ensaio I foram avaliadas através das características físico-químicas e funcionais: teste de formação de gel, força do gel, ponto de fusão, termorreversibilidade, viscosidade a quente, cor e reação com iodo. Foram utilizados os substitutos de gordura comerciais Paselli SA2 e o N-lite B, para efeito de comparação

TABELA 2. Condições de hidrólise do Ensaio I*

TRATAMENTO	HCl (%)	TEMPO DE HIDRÓLISE (h)
1	1,5	3
2	1,5	6
3	1,5	9
4	3,0	3
5	3,0	6
6	3,0	9
7	4,5	3
8	4,5	6
9	4,5	9

* Temperatura 52°C

Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca através de análise de superfície de resposta

Com base nos resultados obtidos na avaliação dos parâmetros das amostras do Ensaio I, foram estabelecidas as variáveis e as condições do Ensaio II, visando a otimização das condições de hidrólise. Neste ensaio, a concentração de ácido, o tempo e a temperatura de hidrólise foram estabelecidos como as variáveis independentes, as quais foram estudadas em 5 níveis, codificados como $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$ (Tabela 3) de acordo com um delineamento da Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) do tipo composto rotacional de segunda ordem, conforme ARTEAGA et al (1994).

Os valores reais dos níveis da tabela 2, foram estabelecidos de acordo com a equação:

$$x_i = \frac{X_i - X_i}{\Delta X_i}$$

onde:

x_i = Valor codificado da variável X_i

X_i = Valor real da variável X_i

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

ΔX_i = Intervalo de variação de X_i

TABELA 3. Variáveis independentes e níveis de variação

NÍVEIS CODIFICADOS		FATORES OU VARIÁVEIS INDEPENDENTES		
AXIAIS	FATORIAIS	X1	X2	X3
- α		1	1,5	40
	-1	3	2,0	43
	0	6	3,0	47
	+1	9	4,0	51
+ α		11	4,5	54

X1=Tempo de hidrólise (h)

X2=Concentração de ácido (%HCl)

X3=Temperatura ($^{\circ}$ C)

O desenho experimental foi composto de 19 ensaios, realizados aleatoriamente, sendo 8 factoriais (combinam os níveis +1 e -1), 6 axiais (uma variável com o nível + α ou - α e as outras em 0) e 5 centrais (todas as variáveis em 0)(Tabela 4)

Os amidos hidrolisados obtidos neste ensaio foram avaliados através dos parâmetros usados no Ensaio I: dextrose equivalente (DE), reação com iodo, teste de formação de gel, termorreversibilidade, força do gel, ponto de fusão, viscosidade da pasta a 55 $^{\circ}$ C e cor (L, *a e *b). Foram incluídos os parâmetros grau de modificação, índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA) que possibilitaram obter maiores informações sobre as características dos hidrolisados do Ensaio II.

TABELA 4. Valores reais e codificados

TRAT.	VALORES CODIFICADOS			VALORES REAIS		
	X1	X2	X3	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1	3	2,0	43
2	+1	-1	-1	9	2,0	51
3	-1	+1	-1	3	4,0	43
4	+1	+1	-1	9	4,0	51
5	-1	-1	+1	3	2,0	43
6	+1	-1	+1	9	2,0	51
7	-1	+1	+1	3	4,0	43
8	+1	+1	+1	9	4,0	51
9	0	0	0	6	3,0	47
10	0	0	0	6	3,0	47
11	0	0	0	6	3,0	47
12	0	0	0	6	3,0	47
13	0	0	0	6	3,0	47
14	- α	0	0	1	3,0	47
15	+ α	0	0	11	3,0	47
16	0	- α	0	6	1,5	40
17	0	+ α	0	6	4,5	54
18	0	0	- α	6	3,0	47
19	0	0	+ α	6	3	47

X1=Tempo de hidrólise (h)

X2=Concentração de ácido (%HCl)

X3=Temperatura ($^{\circ}$ C)

3.2. Análises complementares dos amidos de mandioca hidrolisados em condições otimizadas

Os amidos de mandioca modificados selecionados através da metodologia de superfície de resposta aplicada no Ensaio II foram submetidos a análises complementares de microscopia ótica, viscosidade intrínseca e difração de raio-X.

3.3. Efeito da adição do amido de mandioca modificado em bolos

O amido de mandioca modificado para aplicação em bolos foi selecionado através da otimização da hidrólise ácida do amido pela análise de superfície de resposta e das análises complementares de microscopia ótica, viscosidade intrínseca e difração de raio-X.

O amido de mandioca modificado selecionado foi avaliado através da densidade específica da massa e dos parâmetros de qualidade dos bolos frescos: volume específico, cor do miolo (L , a e b), características internas (de acordo com a metodologia da AACC) e da análise do perfil de textura (TPA).

3.3.1. Obtenção do gel

O amido de mandioca modificado selecionado foi aplicado na formulação de bolos, na forma de gel, o qual foi obtido como descrito no item 2.2.2 (Ensaio I). O gel do substituto de gordura comercial Paselli SA2 foi preparado de acordo com procedimento do fabricante. Uma dispersão de 25%(p/p na base seca) foi misturada em agitador mecânico, a velocidade média. A seguir, foi resfriado a 5°C, durante 18 horas.

3.3.2. Preparo dos bolos

Foram utilizados na formulação padrão dos bolos os seguintes ingredientes: farinha de trigo (100%), clara de ovo (5%), gordura vegetal hidrogenada (38%), leite em pó desengordurado (6%), fermento químico (4%), açúcar (90%) e sal (1%). As porcentagens dos ingredientes foram baseadas no teor de farinha de trigo. A gordura vegetal hidrogenada foi substituída em 0 (padrão), 15, 30 e 45% pelo amido de mandioca modificado ou pelo substituto de gordura comercial Paselli SA2, ambos na forma de gel.

Na primeira etapa do preparo dos bolos foram adicionados, em uma batedeira, o açúcar, a gordura vegetal hidrogenada e o substituto de gordura e misturados durante 20 minutos. Na segunda etapa, foram adicionados os demais ingredientes secos e a água e misturados por 5 minutos. Finalmente, cerca de 400g de massa assim formada foram colocados em formas metálicas com papel manteiga e, a seguir, assadas em forno à temperatura de 180°C durante 35 minutos. Os bolos foram resfriados à temperatura ambiente, por 4 horas (bolos frescos), antes de serem embalados em sacos plásticos de polietileno e armazenados à temperatura ambiente, por 15 dias.

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.1. Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido na hidrólise do amido de mandioca

O efeito da interação do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na hidrólise do amido de mandioca foi testado pela análise de variância ($P>0,05$). Para efeito de comparação das características físico-químicas e funcionais dos nove tratamentos realizados no Ensaio I, com os substitutos de gordura comerciais Paselli SA2 e N-lite B, foi utilizado o teste de dunnett ($P>0,05$), exceto para o dextrose equivalente (Teste de tukey $P>0,05$).

4.2. Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca através da análise de superfície de resposta

O processamento dos dados foi realizado com o programa “Statistical Analysis System” (SAS, 1985) nos módulos Rsreg e “General Linear Models” (GLM). Os dados experimentais foram modelados pela seguinte equação polinomial quadrática:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon$$

Onde:

Y_i é a função - resposta genérica;

X_1, X_2 e X_3 , 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

O modelo foi ajustado por mínimos quadrados testando-se a significância do modelo para cada parâmetro pela análise de variância (ANOVA). Inicialmente, na análise de variância, foi observada a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança pelo teste F, e o coeficiente de determinação (R^2).

O R^2 indica o ajuste do modelo e quanto maior o seu valor (mais próximo de 1, ou seja 100%) melhor terá sido o ajuste do modelo (BARROS NETO et al. 1995). O coeficiente de variação também ajuda a analisar o modelo. Para a determinação do coeficiente de variação do

modelo são utilizados os valores das repetições do ponto central. Quando estes valores não são próximos o coeficiente de variação é alto, porém, podem também ser obtidos altos coeficientes de variação devido a faixas amplas dos valores apresentados pelos pontos axiais (6) e fatoriais (8). Para determinar a causa do alto coeficiente de variação do modelo é feita uma ANOVA dos valores das repetições do ponto central e outra dos valores dos pontos axiais (6) e fatoriais (8). Se o coeficiente de variação da primeira ANOVA é inferior ao da segunda, o alto coeficiente de variação do modelo é devido aos pontos axiais e fatoriais.

A falta de ajuste significativa de um modelo pode indicar uma ou ambas das seguintes causas:

1. O modelo não tem número suficiente de termos, ou seja, fatores que afetam a resposta foram omitidos no modelo proposto.
2. A omissão de termos de maior ordem, envolvendo os fatores no modelo proposto, que são necessários para explicar adequadamente o comportamento da resposta (KHURI & CORNELL, 1967).

Para ser considerado preditivo o modelo (descrever determinada característica na região analisada) deve apresentar regressão significativa ao nível de 95% de confiança, falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança e alto valor de R^2 (mais próximo de 1, ou seja, 100%). Porém, pode ocorrer do modelo apresentar regressão significativa, alto valor de R^2 e falta de ajuste significativo. Uma alternativa seria a dada por HENIKA (1978) em comunicação pessoal com WASZCZYNSKYJ et. al. (1981), que sugeriu analisar o quadrado médio do erro puro. Assim, se este, apresentar valores extremamente baixos o teste de significância poderia ser considerado irrelevante. Estes autores fizeram então uma análise de variância modificada, para confirmar a significância da regressão. Esta ANOVA modificada consistiu em usar o quadrado médio da falta de ajuste ao invés do quadrado médio do residuo, para calcular o valor F da regressão. Este procedimento (ANOVA modificada) foi utilizado neste trabalho, quando houve falta de ajuste no modelo. Nos casos em que o quadrado médio do erro puro não apresentou valores baixos a equação foi utilizada para observar a tendência da resposta.

Após seleção do modelo e eliminados os coeficientes não significativos ao nível de 95% de confiança, foi feito procedimento de ajuste do modelo, para obter o modelo final, por "General Linear Models" (GLM) ao nível de 95% de confiança, usando o programa SAS

(1985). A partir da equação ajustada por GLM, foi fixada uma variável independente de cada vez no ponto central (valor codificado) e com a equação em função das duas variáveis independentes restantes foram realizadas as curvas de superfícies de resposta e os gráficos de linhas de contorno utilizando o programa statistica 5.0

Com base nos resultados e em patentes (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985; AMERICAN MAIZE PRODUCTS COMPANY, 1992) foi adotada neste estudo a característica de formação de gel termorreversível para a seleção de tratamentos que representam as melhores condições de hidrólise do amido. Nestes tratamentos foram selecionadas as faixas de variação para cada parâmetro: DE, força do gel, ponto de fusão do gel, viscosidade a quente, grau de modificação, índice de absorção de água e índice de solubilidade em água.

Foram feitos 3 grupos, formados cada um por 7 gráficos de linhas de contorno obtidos para cada parâmetro. O primeiro mostra o efeito das condições de hidrólise do amido em cada parâmetro, variando *a temperatura e a concentração de ácido a tempo constante*, o segundo variando *a temperatura e o tempo a concentração de ácido constante* e o terceiro variando *a concentração de ácido e o tempo à temperatura constante* (Anexos 18-24). Para cada grupo as faixas dos parâmetros dos tratamentos selecionados foram demarcadas nos gráficos de linhas de contorno. Os 7 gráficos impressos em transparências (DE, força do gel, ponto de fusão do gel, viscosidade a quente, grau de modificação, índice de absorção de água e índice de solubilidade em água) de cada um dos 3 grupos, foram sobrepostos para identificar a região comum (de interesse) que representa as melhores condições de hidrólise do amido de mandioca. Desta forma foram obtidas 3 regiões de interesse, nas quais foram selecionados 3 pontos (tratamentos) designados A, B e C para análises complementares de *microscopia ótica*, *difração de raio-X* e *viscosidade intrínseca*. Este método de sobreposição dos gráficos de superfície de resposta foi citado por BARROS NETO, et al (1995) e BOX & DRAPER (1987).

4.3. Efeito da substituição parcial da gordura na massa e no bolo

Os resultados da avaliação da qualidade das massas e dos bolos (através dos parâmetros descritos nos itens 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4, 2.3.5 e 2.3.6) foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para avaliar o efeito da substituição parcial da gordura nos 7 tratamentos. (Substituição da gordura por amido de mandioca modificado e Paselli SA2 em 15,

30 e 45% e 0% sem substituição). Para determinar as diferenças entre os tratamentos foi aplicado o teste de Tukey ($P>0,05$)

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição centesimal e teor de amilose do amido de mandioca nativo

A composição centesimal e o teor de amilose do amido de mandioca nativo são apresentadas na tabela 5. O teor de proteína foi inferior ao encontrado por OSUNSAMI et al., (1989) e LEELAVATHI et al., (1987). No entanto, o teor de fibra crua foi similar ao reportado por OSUNSAMI et al., (1989) e os teores de cinzas e gordura confirmaram os resultados obtidos por ROSENTHAL et al., (1974). Por outro lado o teor de amilose foi similar ao reportado por RAJA et al., (1982) e se encontra muito próximo à faixa de 16 a 18%, citada por BALAGOPALAN et al., (1988). Os valores encontrados nas determinações de proteína, cinzas, fibra, lipídeos e amilose indicam que o amido de mandioca nativo utilizado como matéria prima neste trabalho tem um alto grau de pureza.

TABELA 5. Composição centesimal e teor de amilose do amido de mandioca nativo

Componente	Porcentagem ¹
Proteína ²	0,11
Cinzas	0,14
Fibra	0,16
Gordura	0,06
Carboidratos ³	99,53
Amilose ⁴	18,30

(1) Valor médio de três determinações em base seca

(2) Nitrogênio x 5,75

(3) Calculado por diferença

(4) WILLIAMS et al (1970)

4.2. Ensaio I: Efeito da interação do tempo e da concentração de ácido nos hidrolisados do amido de mandioca

O efeito da hidrólise ácida no amido de mandioca foi avaliado através dos seguintes parâmetros: dextrose equivalente (DE), reação com iodo, teste de formação de gel, força do gel, ponto de fusão, termorreversibilidade, viscosidade de fluxo a 55°C e cor (L*, a* e b*). Foram utilizados como referência os substitutos de gordura comerciais N-lite B e Paselli SA2.

4.2.1. Dextrose Equivalente (DE)

A tabela 6 mostra o efeito do tratamento ácido do amido de mandioca nos valores de DE que variaram na faixa de 1,54 a 23,16. Foi citado para o substituto de gordura comercial Paselli SA2 o valor de DE inferior a 3 (AVEBE, s.d). Os tratamentos 1 e 2 apresentaram valores médios de DE inferiores a 3. O valor de DE do N-lite B é desconhecido.

A análise de variância dos resultados indicou que o tempo de hidrólise ($p=0,0001$), a concentração de ácido ($p=0,0001$) e a interação tempo-concentração ($p=0,0001$) exerceram efeitos significativos no DE (Anexo 1A). Foram obtidos maiores valores de DE com aumento do tempo de hidrólise e/ou da concentração de ácido (Figura 3). No entanto, nos tratamentos com 1,5% de HCl foi observado que o incremento do tempo de hidrólise teve pouco efeito no aumento dos valores de DE. Porém nos tratamentos com 4,5% de HCl o efeito do aumento do tempo de hidrólise nos valores de DE foi drástico, aumentando de 8,34 (3 horas) para 20,00 (6 horas).

4.2.2. Reação com iodo

O efeito do tratamento ácido do amido de mandioca na reação com iodo é apresentado na tabela 7. O amido de mandioca com valores de DE entre 1,54 a 9,46 encontrados nos tratamentos 1, 2, 3, 4, 5 e 7 apresentaram coloração azul, também observada nos substitutos de gordura comerciais.

As condições estabelecidas nos tratamentos 6, 8 e 9 provocaram uma maior hidrólise no amido, indicada pela coloração vermelha na reação com iodo. Durante a hidrólise o ácido quebra as cadeias de amilose reduzindo seu comprimento com a hidrólise progressiva. (RADLEY, 1976). Com o decorrer da hidrólise o ácido quebra a molécula de amilose reduzindo o tamanho da cadeia de forma progressiva. De acordo com RADLEY (1968), o complexo obtido da reação com iodo é vermelho nos valores de GP entre 5 e 10, violeta entre 10 e 25 e azul acima de 25.

TABELA 6. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	DE ^{1,2}
1	1,5	3	1,54 ^d ± 0,00
2	1,5	6	2,92 ^d ± 0,00
3	1,5	9	3,24 ^d ± 0,95
4	3,0	3	4,02 ^d ± 0,94
5	3,0	6	9,46 ^{b,c} ± 0,74
6	3,0	9	12,64 ^b ± 0,68
7	4,5	3	8,34 ^c ± 1,05
8	4,5	6	20,00 ^a ± 0,71
9	4,5	9	23,16 ^a ± 2,08
1-Paselli SA2			<3,0

(1) Média de três determinações

(2) médias seguidas de letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

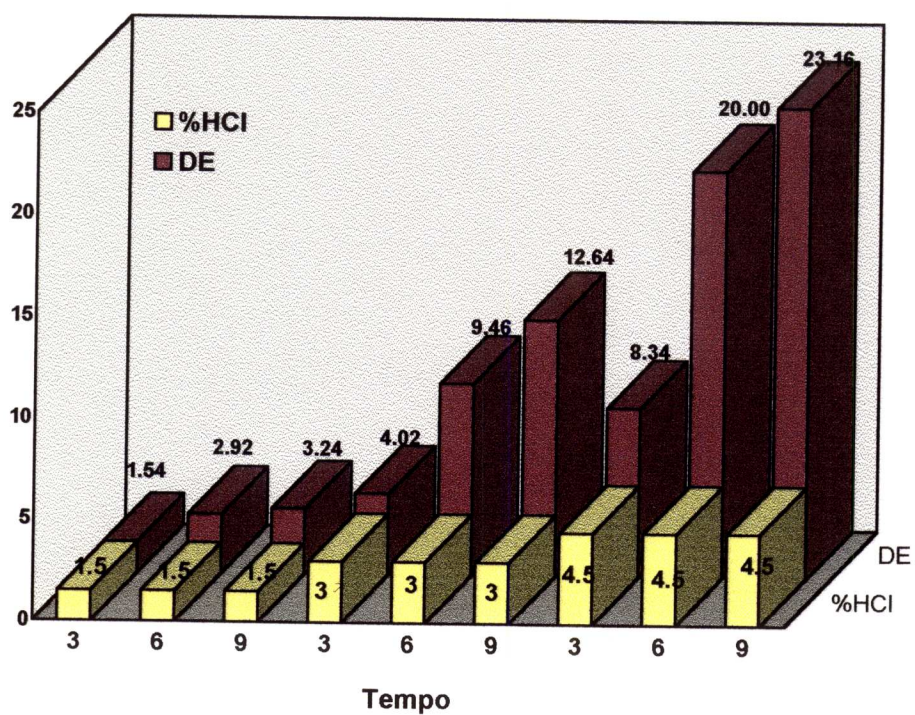


FIGURA 3. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I

TABELA 7. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na coloração obtida na reação com iodo nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	REAÇÃO IODO ¹
1	1,5	3	Azul
2	1,5	6	Azul
3	1,5	9	Azul
4	3,0	3	Azul
5	3,0	6	Azul
6	3,0	9	Vermelho
7	4,5	3	Azul
8	4,5	6	Vermelho
9	4,5	9	Vermelho
1-Paselli SA2			Azul
2-N-lite B			Azul

(1) Três determinações

4.2.3. Teste de formação de gel

A tabela 8 mostra o efeito do tratamento ácido do amido de mandioca na formação de gel. Foi observado que o gel obtido do amido hidrolisado no tratamento 1 apresentou consistência pastosa e pegajosa, similar ao pudim. Os amidos hidrolisados nos tratamentos 2, 3, 4, 5 e 7 formaram géis que apresentaram visualmente características similares com relação a cor, textura (suave e cremosa) e brilho, quando comparados com os substitutos de gordura utilizados como referência. Por outro lado, nos tratamentos 6, 8 e 9 não houve formação de gel, devido ao maior grau de hidrólise, causado, certamente, pelas condições de tempo e concentração de ácido estabelecidas nestes tratamentos. Quando foi utilizado 1,5% de HCl foi possível obter géis nos tempos de 3, 6 e 9 horas, no entanto, não ocorreu formação de gel nas concentrações de 3,0 e 4,5% nos tempos de hidrólise de 9 horas e 6 e 9 horas, respectivamente. Conforme RADLEY (1976), a formação de gel depende das condições estabelecidas na hidrólise ácida do amido de mandioca.

4.2.4. Força do gel

O efeito do tratamento ácido do amido de mandioca na força do gel é apresentado na tabela 9. Os valores médios da força dos géis dos amidos de mandioca obtidos nos tratamentos 2, 3, 4, 5, e 7 variaram na faixa de 48,95 e 12,18g, na qual se encontra o valor da força do gel do Paselli SA2 (23,0g). Os tratamentos 4 e 5 e o Paselli SA2 apresentaram valores de força de gel estatisticamente iguais, ao nível de 5% de significância (Anexo 3A)

A análise de variância dos resultados indicou que o tempo de hidrólise ($p=0,0001$), a concentração de ácido ($p=0,0001$) e a interação tempo-concentração ($p=0,0001$) exerceram efeitos significativos na força do gel do amido de mandioca (Anexo 2A). Foi observado que a força do gel do amido de mandioca diminuiu com os aumentos no tempo de hidrólise e na concentração de ácido (Figura 4). O aumento da concentração de ácido de 1,5 para 3,0% causou uma redução marcante na força do gel, nos três tempos de hidrólise, notadamente no tratamento com 3 horas de hidrólise.

A figura 5 mostra a variação da força do gel com relação aos valores de DE, nos tratamentos do Ensaio I e nos substitutos de gordura comercial, Paselli SA2 e N-lite B.

TABELA 8. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na formação de gel nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	FORMAÇÃO GEL ¹
1	1,5	3	+
2	1,5	6	+
3	1,5	9	+
4	3,0	3	+
5	3,0	6	+
6	3,0	9	—
7	4,5	3	+
8	4,5	6	—
9	4,5	9	—
1-Paselli AS2			+
2-N-lite B			+

(1) Três determinações

TABELA 9. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na força do gel nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	FORÇA ¹ (g)
1	1,5	3	88,57 ^{s1 s2} ± 8,10
2	1,5	6	48,95 ^{s1 s2} ± 4,33
3	1,5	9	33,97 ^{s1} ± 1,38
4	3,0	3	30,40 ^{ns1 s2} ± 5,19
5	3,0	6	15,88 ^{ns1 s2} ± 1,20
6	3,0	9	6,80 ^{s1 s2} ± 1,56
7	4,5	3	12,18 ^{s1 s2} ± 1,20
8	4,5	6	6,80 ^{s1 s2} ± 2,77
9	4,5	9	5,60 ^{s1 s2} ± 1,61
1-Paselli SA2			23,00 ± 0,98
2-N-lite B			107,40 ± 1,16

(1) Média de três determinações

s1 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

ns1 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

s2 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

ns2 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

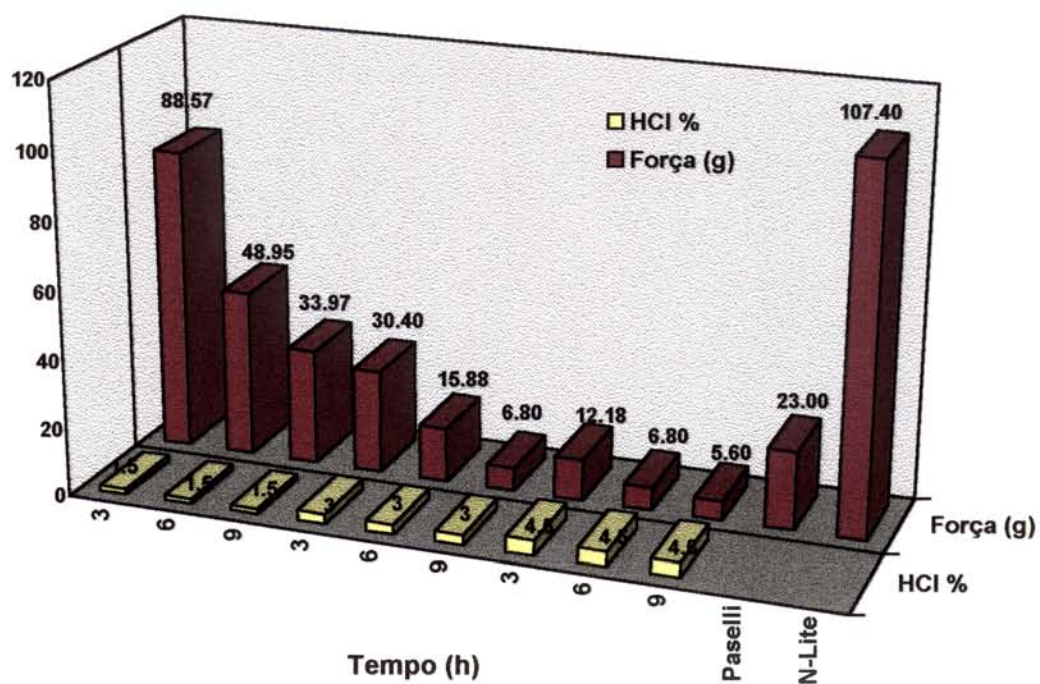


FIGURA 4. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na força do gel nos tratamentos do Ensaio I

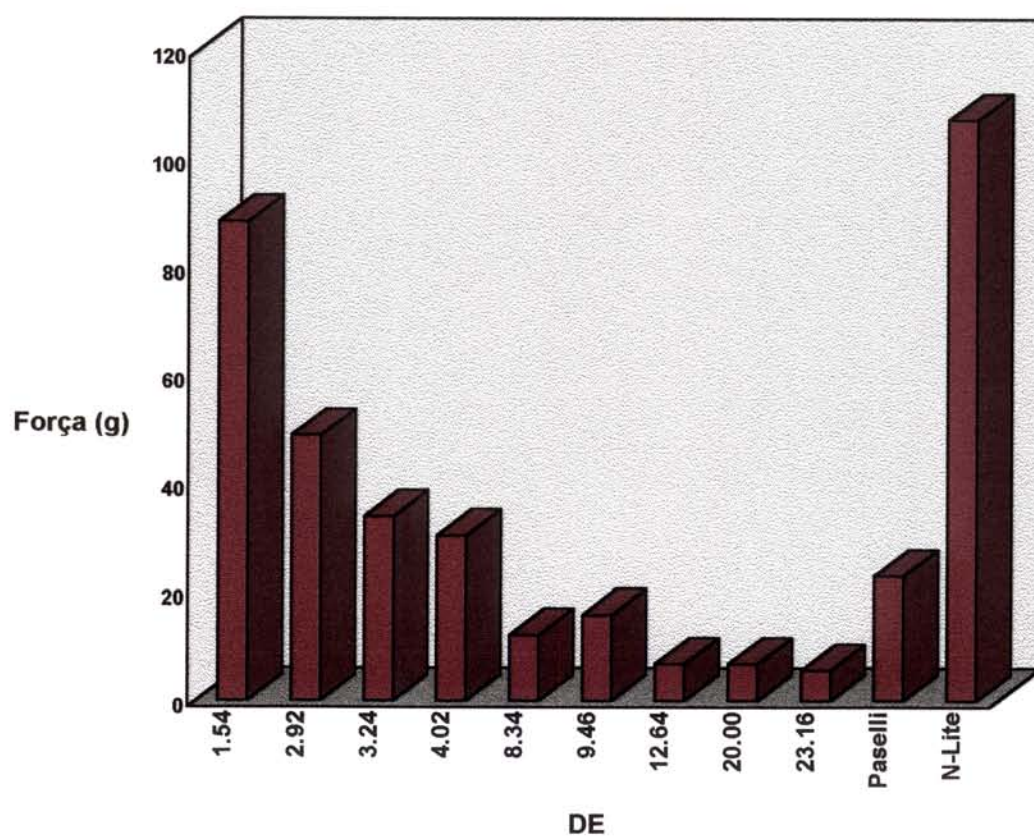


FIGURA 5. Variação da força do gel com relação a Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I

4.2.5. Termorreversibilidade do gel

O efeito do tratamento ácido do amido de mandioca na termorreversibilidade do gel é mostrado na tabela 10. O gel obtido no tratamento 1 não foi termorreversível e nos tratamentos 6, 8 e 9 não foi determinado a termorreversibilidade porque os hidrolisados obtidos não formaram gel. Os amidos hidrolisados obtidos nos tratamentos 2, 3, 4, 5 e 7, o N-lite B e o Paselli SA2 produziram géis termorreversíveis. De acordo com NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION (1985) amidos de mandioca hidrolisados com ácido, com valores de DE inferiores a 5, caracterizam-se pela formação de géis brancos, termorreversíveis, com sabor neutro e de consistência variada

4.2.6. Ponto de fusão

O efeito do tratamento ácido do amido de mandioca no ponto de fusão é mostrado na tabela 11. Os valores médios do ponto de fusão dos géis do amido de mandioca obtidos nos tratamentos 2, 3, 4, 5, e 7 variaram de 56,50 a 37,33°C, faixa na qual se encontra o ponto de fusão determinado para o Paselli SA2. Os valores do ponto de fusão dos tratamentos 5 e 7 e do Paselli SA2 não diferiram ao nível de significância de 5% (Anexo 3B). A análise de variância indicou que o tempo de hidrólise ($p=0,0001$), a concentração de ácido ($p=0,0001$) e a interação tempo-concentração ($p=0,0001$) exerceram efeitos significativos no ponto de fusão do gel (Anexo 3A).

Foi observado que os pontos de fusão dos géis do amido de mandioca diminuíram com os aumentos dos tempos de hidrólise e da concentração de ácido (Figura 6). A variação do ponto de fusão com relação aos valores de DE dos hidrolisados obtidos no Ensaio I são mostrados na figura 7.

4.2.7. Viscosidade de fluxo a 55°C

O efeito da hidrólise ácida do amido de mandioca na viscosidade de fluxo a 55°C, determinado em funil de vidro é mostrado na tabela 12. Nas condições do tratamento 1 não foi possível determinar a viscosidade de fluxo a 55°C devido a consistência viscosa da pasta que a impediu de fluir pelo funil. Os valores médios da viscosidade dos amidos hidrolisados nos tratamentos 2, 3, 4, 5 e 7 variaram de 57,66 a 11,00 segundos, faixa na qual se encontram os

TABELA 10. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na termorreversibilidade do gel nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	TERMORREVERSIBILIDADE ¹
1	1,5	3	–
2	1,5	6	+
3	1,5	9	+
4	3,0	3	+
5	3,0	6	+
6	3,0	9	nd
7	4,5	3	+
8	4,5	6	nd
9	4,5	9	nd
1-Paselli SA2			+
2-N lite B			+

(1) Três determinações

n.d. não determinado

TABELA 11. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no ponto de fusão do gel nos tratamentos do Ensaio I

TRATAMENTOS	HCl %	TEMPO (h)	TEMPERATURA ¹ (°C)
1	1,5	3	65,83 ^{s1 s2} ± 0,76
2	1,5	6	56,50 ^{s1 s2} ± 1,80
3	1,5	9	51,50 ^{s1 s2} ± 0,87
4	3,0	3	52,50 ^{s1 s2} ± 0,50
5	3,0	6	42,50 ^{ns1 s2} ± 1,32
6	3,0	9	29,00 ^{s1 s2} ± 3,60
7	4,5	3	37,33 ^{ns1 s2} ± 2,25
8	4,5	6	25,00 ^{s1 s2} ± 0,00
9	4,5	9	25,00 ^{s1 s2} ± 0,00
1-Paselli SA2			40 ± 0,80
2-N-lite B			70 ± 0,50

(1) Média de três determinações

- s1 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2
- ns1 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2
- s2 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B
- ns2 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

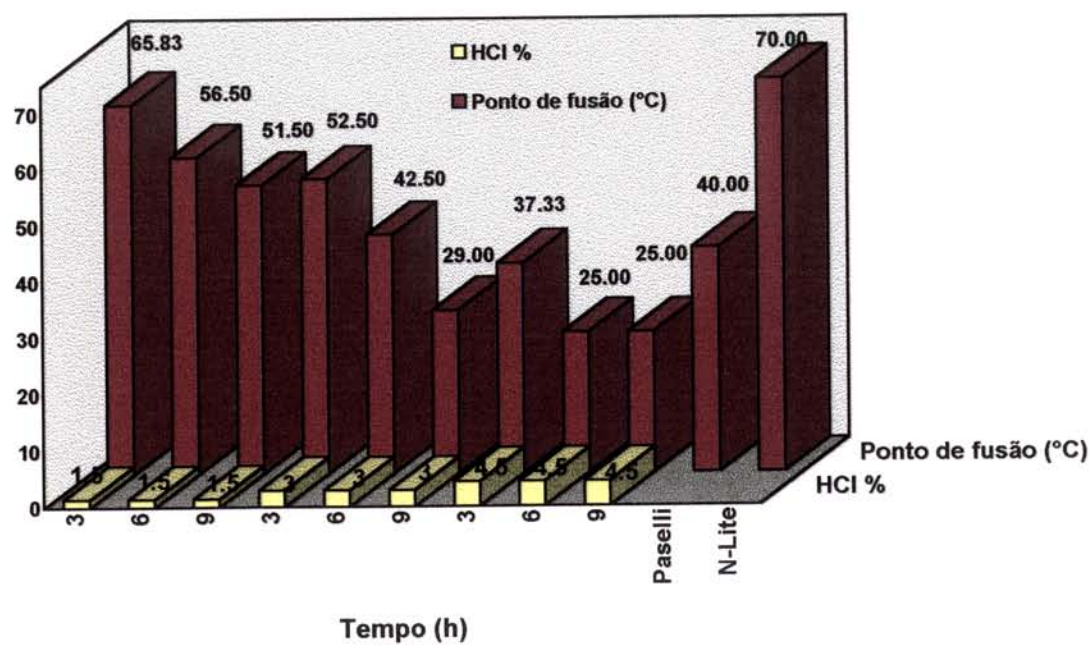


FIGURA 6. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no ponto de fusão dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do Ensaio

I

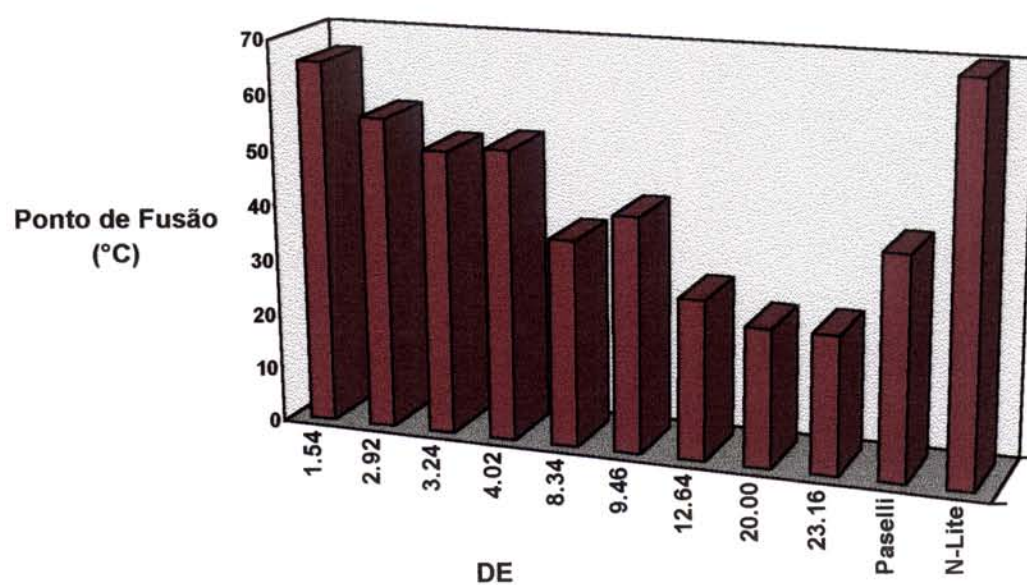


FIGURA 7. Variação do ponto de fusão dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do Ensaio I com relação ao Dextrose Equivalente (DE)

TABELA 12. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na viscosidade de fluxo a 55°C

TRATAMENTO	HCl %	TEMPO (h)	VISCOSIDADE DE FLUXO ¹ (seg)
1	1,5	3	n.d.
2	1,5	6	57.66 ^{s1 s2} ± 7,75
3	1,5	9	17.17 ^{ns1 ns2} ± 1,76
4	3,0	3	15,66 ^{ns1 ns2} ± 2,60
5	3,0	6	11.00 ^{s1 ns2} ± 0,00
6	3,0	9	9,00 ^{s1 ns2} ± 0,00
7	4,5	3	11.00 ^{s1 ns2} ± 0,50
8	4,5	6	9,00 ^{s1 ns2} ± 0,00
9	4,5	9	7,67 ^{s1 ns2} ± 0,29
1-Paselli SA2			20,00 ± 0,80
2-N-lite B			12.50 ± 0,30

n.d. não determinado

(1) Média de três determinações

s1 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

ns1 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

s2 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

ns2 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

valores determinados para o N-lite B e o Paselli SA2 (Figura 8). Os tratamentos 3 e 4 e os dois substitutos usados como referência apresentaram valores de viscosidade estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância (Anexos 4B e 4C).

A análise de variância dos resultados indicou que o tempo de hidrólise ($p=0,0001$), a concentração de ácido ($p=0,0001$) e a interação tempo-concentração ($p=0,0001$) exerceram efeitos significativos na viscosidade de fluxo a 55°C (Anexo 4A). Foi observado que os valores médios da viscosidade de fluxo a 55°C diminuíram com os incrementos dos tempos de hidrólise e da concentração de ácido (Figura 8). Uma diminuição marcante na viscosidade de fluxo a 55°C foi observada nos amidos hidrolisados com 1,5% de HCl com aumento do tempo de hidrólise de 6 para 9 horas. O uso de 4,5% de HCl na hidrólise provocou redução significativa nos valores da viscosidade de fluxo a 55°C nos três tempos de hidrólise estudados. A variação da viscosidade de fluxo a 55°C com relação aos valores de DE dos hidrolisados obtidos no Ensaio I são mostrados na figura 9.

4.2.8. Cor

O efeito do tratamento ácido do amido de mandioca nos valores de L^* (preto 0/branco100), a^* (verde-/vermelho+) e b^* (azul-/amarelo+) são mostrados na tabela 13. Comparativamente aos demais tratamentos, os hidrolisados obtidos em 6, 8 e 9, mostraram menor luminosidade e maior tendência a coloração vermelha e amarela, enquanto que os tratamentos 3, 4, 5 e 7 produziram géis com maior luminosidade e menor tendência ao vermelho e ao amarelo. O tratamento 5 e o Paselli SA2 apresentaram valores de luminosidade (L) estatisticamente iguais ao nível de significância de 5% (Anexo 5B). Por outro lado, o tratamento 2 mostrou valores de a^* e b^* estatisticamente iguais ao Paselli SA2 (Anexo 6B) e o N-lite B (Anexo 7B), respectivamente.

As análises de variância de L^* , a^* e b^* indicaram que o tempo de hidrólise, a concentração de ácido e a interação tempo-concentração exerceram efeitos significativos nos parâmetros de cor L , a^* e b^* (Anexos 5A, 6A e 7A, respectivamente). O efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de L é apresentado na figura 10. Os amidos hidrolisados com 1,5% de ácido mostraram maior luminosidade com aumento do tempo de hidrólise. No entanto, o incremento do tempo de hidrólise provocou diminuição nos valores de L nas concentrações de 3,0 e 4,5%. Estes resultados foram devido, certamente, à maior extensão da hidrólise do amido nos tratamentos 6, 8 e 9.

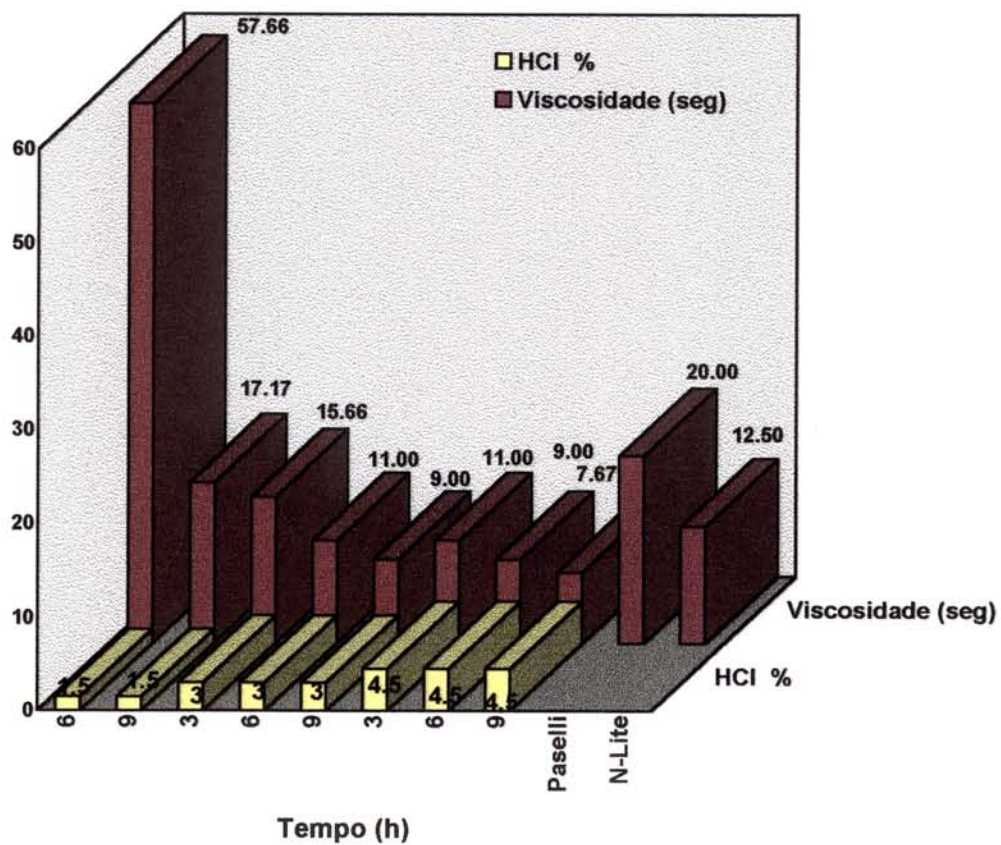


FIGURA 8. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido na viscosidade de fluxo a 55°C dos hidrolisados obtidos no Ensaio I

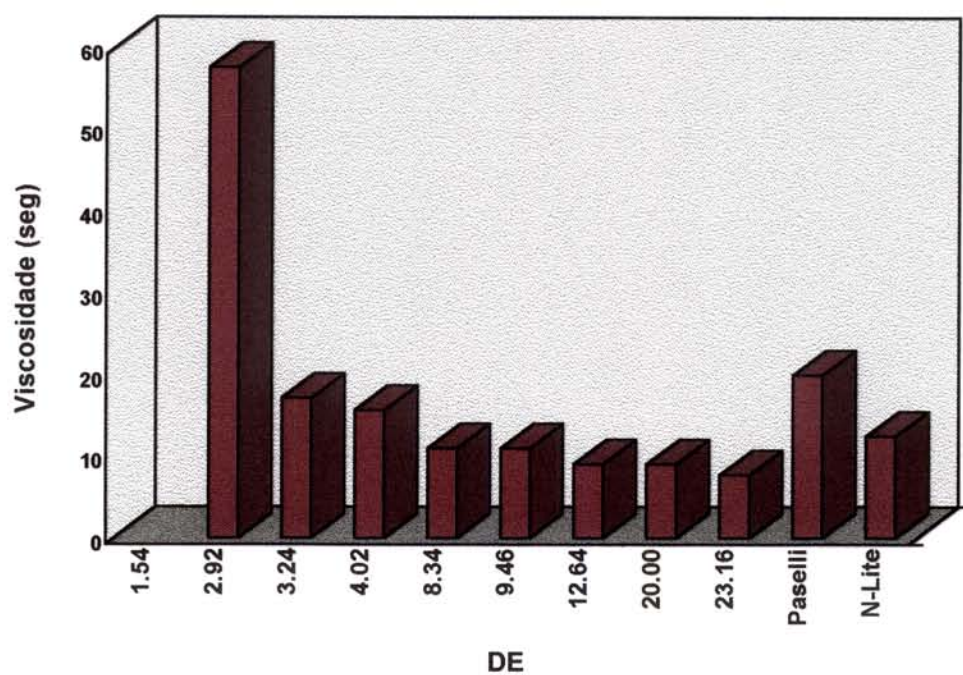


FIGURA 9. Variação da viscosidade de fluxo dos hidrolisados a 55°C com relação a Dextrose Equivalente (DE) nos tratamentos do Ensaio I

TABELA 13. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos parâmetros de cor dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do Ensaio I¹

TRAT.	HCl %	TEMPO (h)	L	*a	*b
1	1,5	3	61,48 ^{s1 s2} ± 0,55	-1,74 ^{s1 s2} ± 0,14	+4,33 ^{s1 s2} ± 1,09
2	1,5	6	66,90 ^{s1 s2} ± 1,88	-1,51 ^{ns1 s2} ± 0,04	+2,10 ^{s1 ns2} ± 0,33
3	1,5	9	71,62 ^{s1 s2} ± 0,89	-1,21 ^{ns1 s2} ± 0,03	+1,41 ^{s1 s2} ± 0,16
4	3,0	3	72,54 ^{s1 s2} ± 2,16	-1,11 ^{s1 s2} ± 0,11	+1,68 ^{s1 ns2} ± 0,27
5	3,0	6	76,18 ^{ns1 s2} ± 0,68	-0,13 ^{s1 s2} ± 0,02	+4,47 ^{s1 s2} ± 0,34
6	3,0	9	62,24 ^{s1 s2} ± 1,82	+0,40 ^{s1 s2} ± 0,15	+8,48 ^{s1 s2} ± 0,50
7	4,5	3	74,95 ^{s1 s2} ± 1,44	-0,14 ^{s1 s2} ± 0,04	+4,86 ^{s1 s2} ± 0,49
8	4,5	6	62,73 ^{s1 s2} ± 2,46	+0,44 ^{s1 s2} ± 0,01	+8,31 ^{s1 s2} ± 0,30
9	4,5	9	62,53 ^{s1 s2} ± 1,50	+0,88 ^{s1 s2} ± 0,08	+9,15 ^{s1 s2} ± 0,16
1-Paselli SA2			79,33 ± 0,90	-1,41 ± 0,06	-2,030 ± 0,19
2-N-lite B			93,33 ± 1,20	-0,66 ± 0,12	+2,53 ± 0,50

(1) Média de três determinações

s1 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

ns1 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao Paselli SA2

s2 Existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

ns2 Não existe diferença significativa ao nível de 5% de significância com relação ao N-lite B

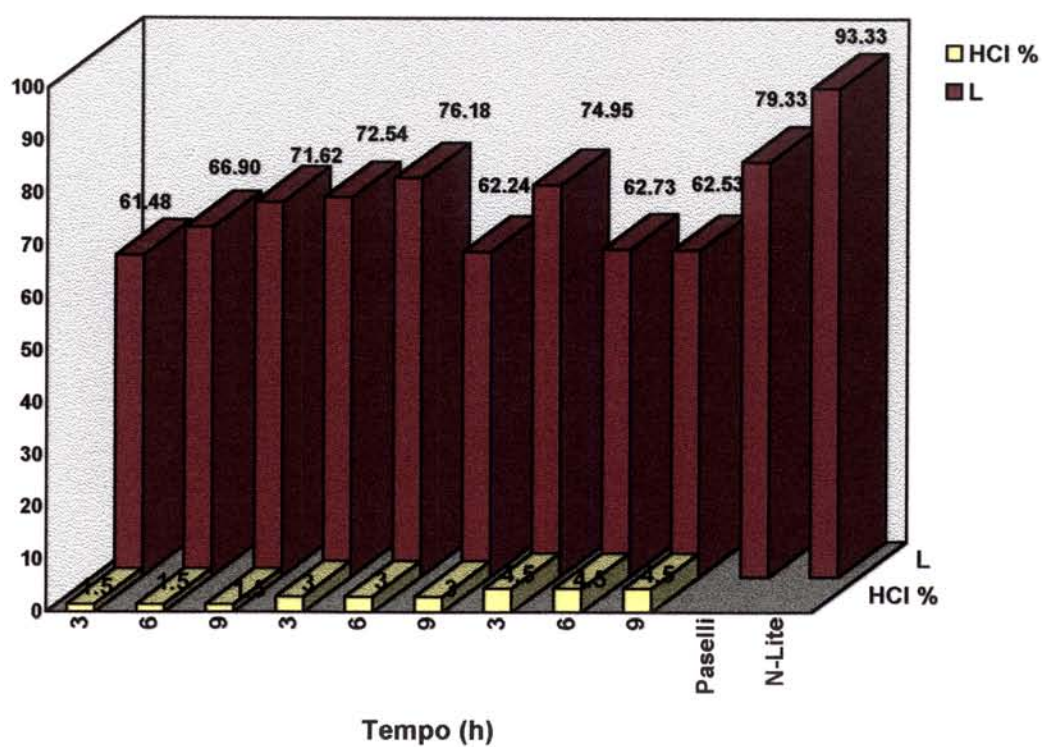


FIGURA 10. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor L (luminosidade) dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

Os efeitos do tempo de hidrólise e da concentração de ácido nos valores de a^* e b^* são apresentados nas figuras 11 e 12, respectivamente. Foi observado aumento nos valores médios de a^* e b^* com incremento do tempo de hidrólise, exceto nos valores de b^* na concentração de 1,5 % de ácido.

4.2.9. Avaliação conjunta das características dos hidrolisados obtidos nos tratamentos estabelecidos no Ensaio I

Foi aplicado o teste de comparação de dunnett aos valores dos parâmetros força do gel, ponto de fusão, viscosidade e cor dos amidos hidrolisados obtidos no Ensaio I e dos substitutos Paselli SA2 e N-lite B. Os valores da força, ponto de fusão, viscosidade e o parâmetro de cor L dos tratamentos 4 e 5; 5 e 7; 3 e 4; e 5, respectivamente, foram estatisticamente iguais aos do Paselli SA2. Ao contrário, a maioria das características dos hidrolisados do Ensaio I, diferiram das do N-lite B, o que é evidenciado nas figuras 13, 14 e 15.

A característica de formação de gel termorreversível foi adotada, como critério na seleção das condições de hidrólise do amido por ser um parâmetro citado em patentes (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985; AMERICAN MAIZE PRODUCTS COMPANY, 1992) e apresentado pelos substitutos de gordura comerciais (Paselli SA2 e N-lite B), tomados como referência neste estudo.

As condições do tratamento 1 (concentração de ácido 1,5% e tempo 3h) provocaram uma hidrólise branda do amido (DE 1,54) não permitindo a formação de gel termorreversível. Ao contrário, as condições de hidrólise estabelecidas nos tratamentos 6 (3,0% de ácido e 9 horas), 8 (4,5% de ácido e 6 horas) e 9 (4,5% de ácido e 9 horas) acarretaram um grau excessivo de hidrólise (DE 12,64; 20,00 e 23,16 respectivamente) não permitindo também a formação de géis. Desta forma as condições de ácida do amido de mandioca que produziram hidrolisados formadores de géis termorreversíveis (DE entre 2,92 e 9,46) foram consideradas para estabelecer os níveis das variáveis de hidrólise do ensaio II, juntamente com os resultados do teste de comparação de dunnett aplicado aos hidrolisados do Ensaio I e aos substitutos Paselli SA2 e N-lite B.

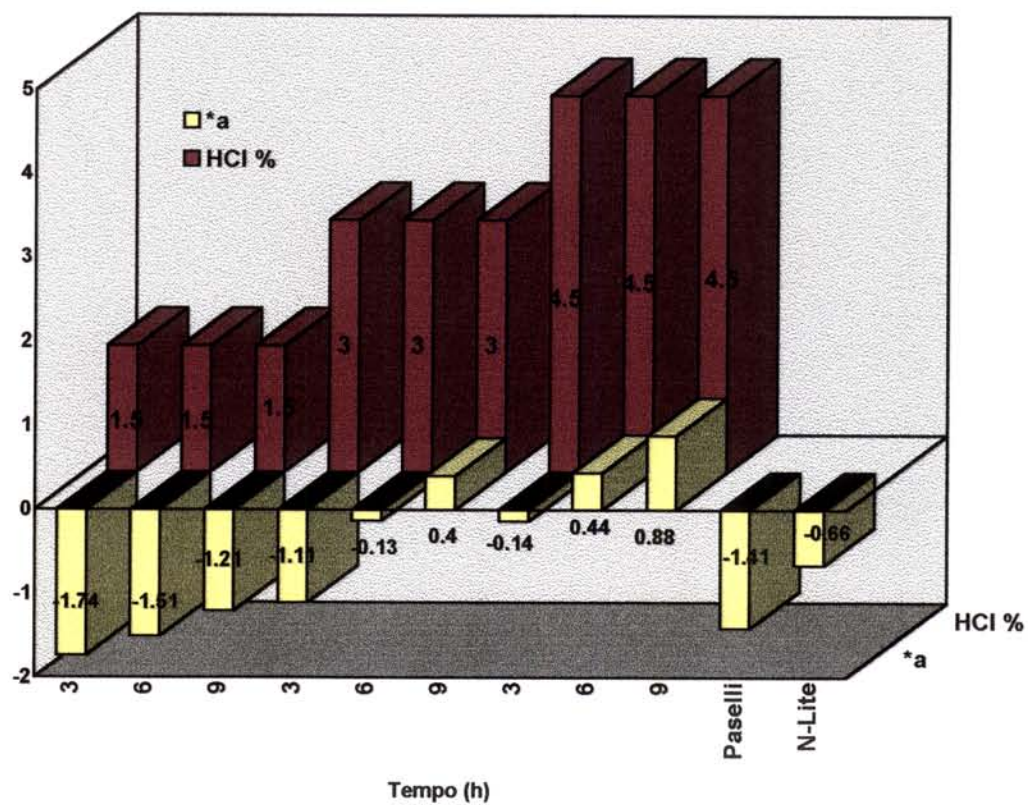


FIGURA 11. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor *a dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

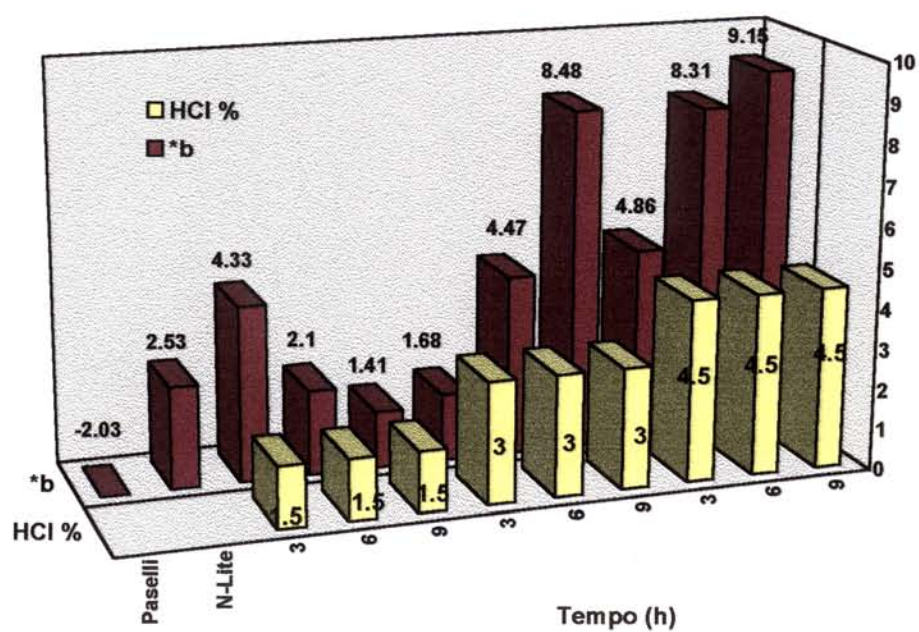


FIGURA 12. Efeito do tempo de hidrólise e da concentração de ácido no parâmetro de cor *b dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

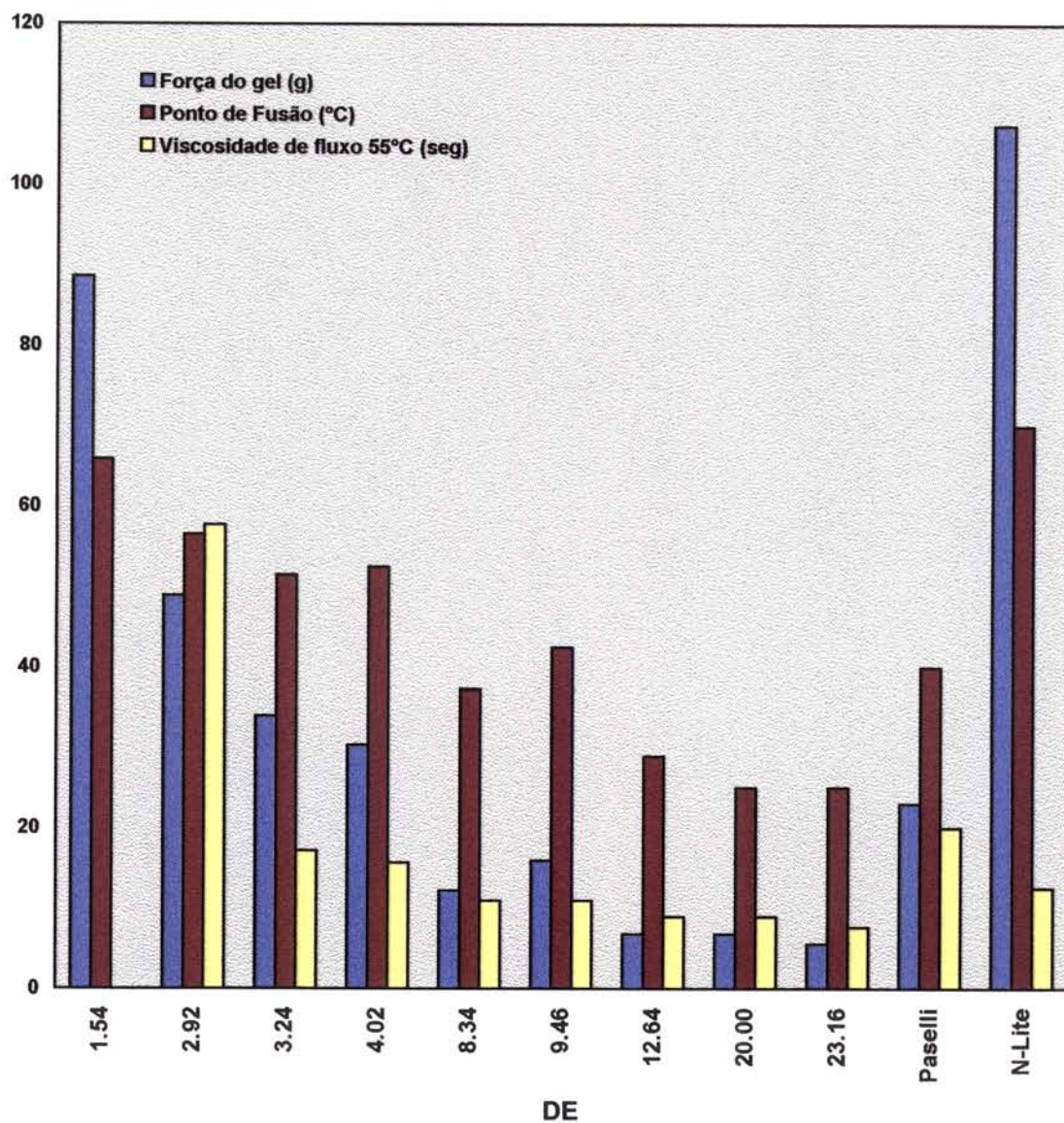


FIGURA 13. Relação entre os valores de DE e os parâmetros força do gel, ponto de fusão do gel e viscosidade de fluxo a 55°C dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

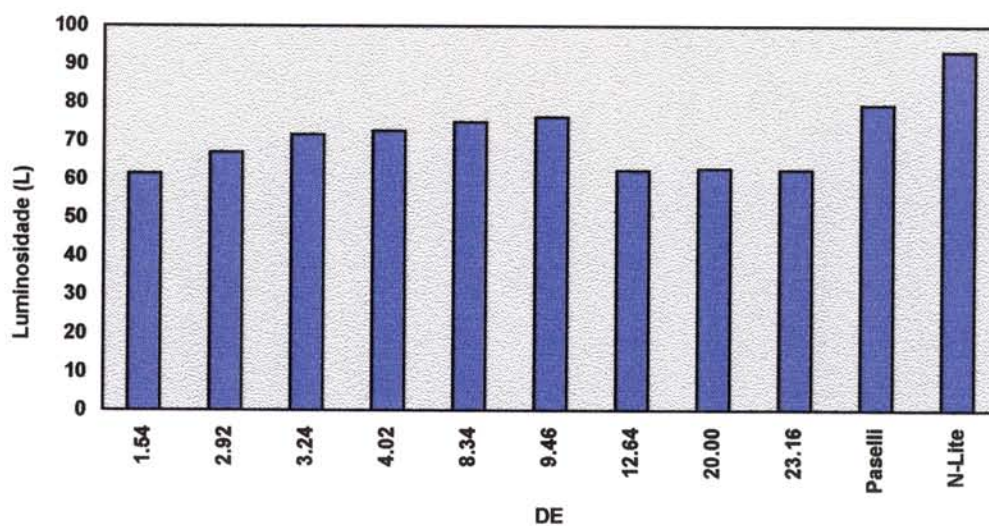


FIGURA 14. Relação entre os valores de DE e o parâmetro de cor L (luminosidade) dos hidrolisados e amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

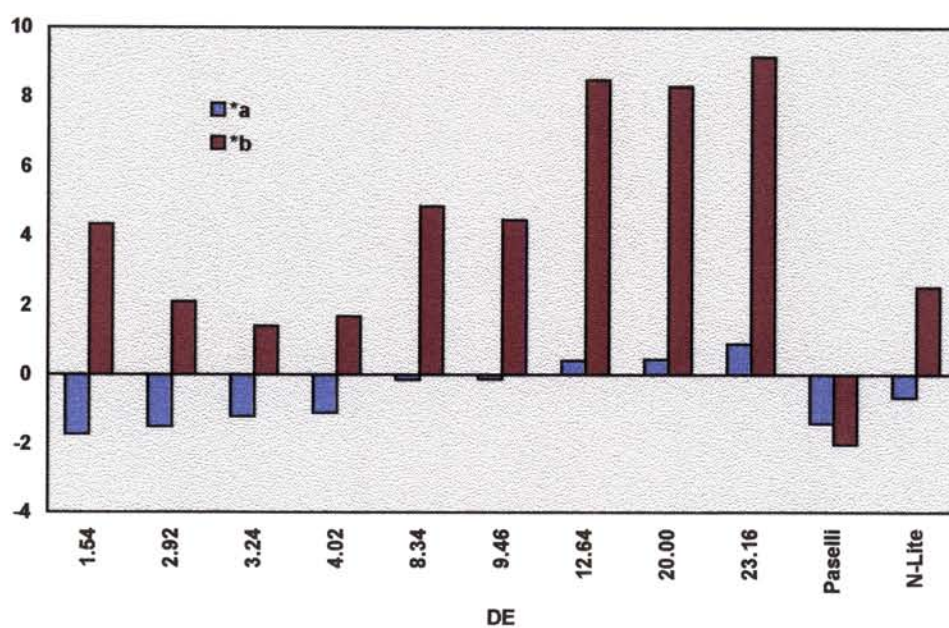


FIGURA 15. Relação entre os valores de DE e os parâmetros de cor *a e *b dos hidrolisados de amido obtidos nos tratamentos do Ensaio I

4.3. Ensaio II: Otimização da hidrólise ácida do amido de mandioca nativo

O Ensaio II visou através da metodologia de superfície de resposta a otimização do processo de hidrólise ácida do amido de mandioca, para obtenção de hidrolisados com características similares às dos substitutos comerciais tomados como referência. As condições de hidrólise deste ensaio foram estabelecidas com base nos resultados obtidos no Ensaio I, que considerou as variáveis tempo (3, 6 e 9h) e concentração de ácido (1,5; 3,0 e 4,5%), mantendo-se a temperatura constante (52°C). No Ensaio II foi também estudada a variável temperatura no processo de hidrólise.

Os amidos hidrolisados obtidos neste ensaio foram avaliados através dos parâmetros usados no Ensaio I: dextrose equivalente (DE), reação com iodo, teste de formação de gel, termorreversibilidade, força e ponto de fusão do gel, viscosidade da pasta a 55°C e cor. Foram incluídos os parâmetros grau de modificação, índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA) que possibilitaram obter maiores informações sobre as características dos hidrolisados do Ensaio II.

4.3.1. Dextrose Equivalente (DE) e reação com iodo

Os resultados do dextrose equivalente (DE) e a reação com iodo dos hidrolisados são mostrados na tabela 14. Os tratamentos 8 e 19 apresentaram os mais altos valores de DE (10,58 e 7,18 respectivamente), sendo observada a coloração vermelha na reação com iodo. Estes resultados indicam que essas condições proporcionaram um maior grau de hidrólise do amido. Os demais tratamentos estudados apresentaram DE entre 1,06 e 4,28 e coloração azul. A cor do complexo amido-iodo depende do comprimento da cadeia da amilose. Com o aumento do grau de hidrólise do amido o comprimento da cadeia de amilose diminui e a coloração do complexo amilose-iodo muda de azul para vermelho (RADLEY, 1968)

A análise de variância (ANOVA) para o DE, apresentado no anexo 8, mostrou que o modelo foi significativo ($\text{Prob}>F=0,0001$) e explicou 94,45% da variação do DE. Porém, a falta de ajuste foi significativa ($\text{Prob}>F=0,0002$), sendo portanto utilizada a anova modificada conforme item 4.2 de materiais e métodos, mostrando significância da regressão para o efeito linear e total da regressão. No procedimento de ajuste do modelo houve uma pequena

TABELA 14. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no Ensaio II no Dextrose Equivalente (DE) e na reação com iodo

TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	DE	REAÇÃO COM IODO
1	3	2,0	43	1,06	Azul
2	9	2,0	43	1,74	Azul
3	3	4,0	43	1,98	Azul
4	9	4,0	43	3,35	Azul
5	3	2,0	51	1,36	Azul
6	9	2,0	51	2,79	Azul
7	3	4,0	51	4,10	Azul
8	9	4,0	51	10,58	Vermelho
9	6	3,0	47	2,46	Azul
10	6	3,0	47	2,40	Azul
11	6	3,0	47	2,26	Azul
12	6	3,0	47	2,30	Azul
13	6	3,0	47	2,47	Azul
14	1	3,0	47	1,12	Azul
15	11	3,0	47	3,92	Azul
16	6	1,5	47	1,29	Azul
17	6	4,5	47	4,28	Azul
18	6	3,0	40	1,21	Azul
19	6	3,0	54	7,18	Vermelho

diminuição do R^2 (0,9397) em relação ao modelo completo. A equação ajustada foi utilizada para prever esta resposta na região analisada:

$$DE=2,583+1,074X_1+1,324X_2+1,519X_3+0,642X_3^2+0,717X_1X_2+0,732X_1X_3+1,000X_2X_3$$

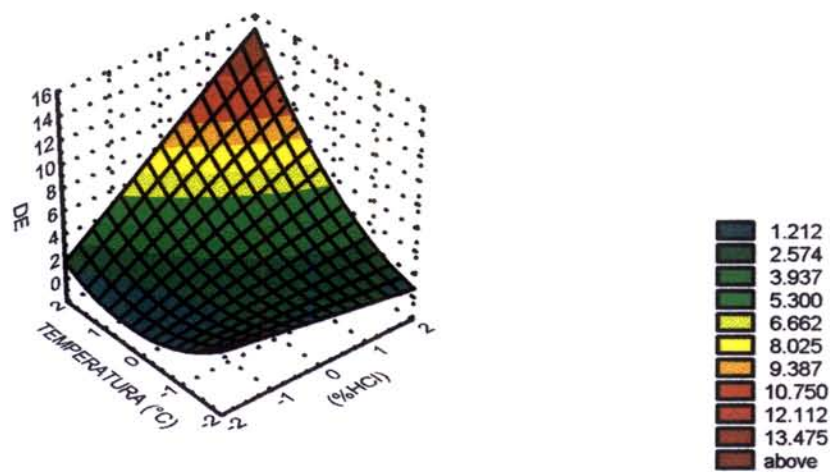
Os gráficos de superfície de resposta (Figura 16) mostraram a variação do DE em função de duas variáveis, mantendo-se a terceira constante. Esses gráficos apresentaram perfis similares revelando que o DE aumentou com o incremento de quaisquer das duas variáveis

4.3.2. Formação e termorreversibilidade do gel

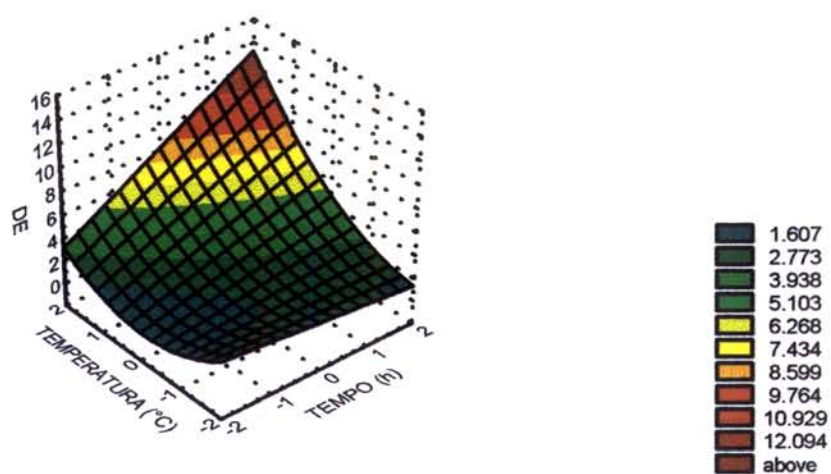
Os testes de formação e termorreversibilidade do gel das amostras do amido de mandioca hidrolisado são apresentados na tabela 15. Os amidos obtidos nos tratamentos 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 com DE entre 2,26 e 4,28 produziram géis termorreversíveis com brilho, cor esbranquiçada e textura suave e cremosa, características estas aparentemente similares às da gordura. Foram citadas patentes onde amidos hidrolisados com DE igual ou inferior a 5 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985) ou DE entre 5 e 8 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, 1976a) formam géis termorreversíveis de consistência variada (pastosa ou suave e cremosa) apropriados para substituir gordura e óleo em alimentos.

4.3.3. Força do gel

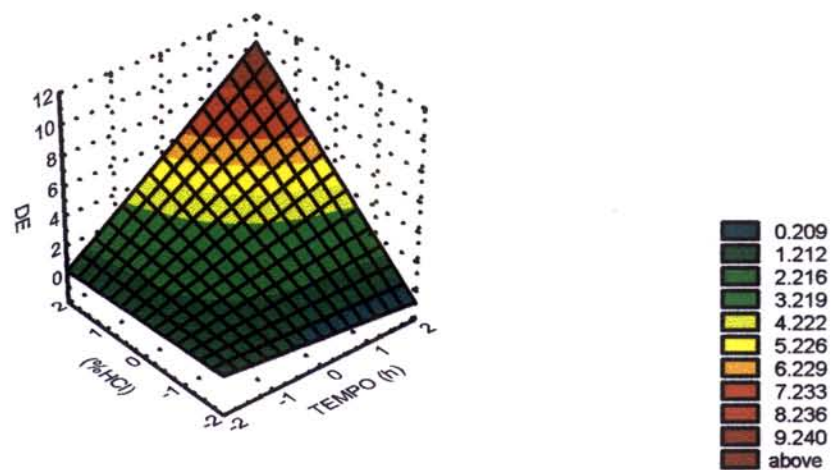
Os valores da força do gel dos amidos hidrolisados são mostrados na tabela 16. Os amidos obtidos nos tratamentos 1, 2, 3, 5, 14, 16 e 18 apresentaram os mais altos valores de força do gel, no intervalo de 181,1 a 500,3g. Os amidos obtidos nos tratamentos 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 apresentaram valores de força do gel entre 35,4 e 94,0. Conforme citado anteriormente (item 4.3.2.) esses mesmos tratamentos formaram géis termorreversíveis e apresentaram características aparentes similares às da gordura. Foi citado por AMERICAN MAIZE PRODUCTS COMPANY (1992) que dispersões de amido de mandioca convertido (20%p/p) com DE de 1,4 produziram géis com força de 44g. No entanto, no Ensaio II a dispersão de amido 40%(p/p), nas condições do tratamento 6 produziu gel com o mesmo valor de força (44g) porém com DE de 2,79. Por outro lado, LENCHIN et al. (1985) citou géis com força de 65 a 930g obtidos de dispersões aquosas de amidos convertidos 25 a 35% (p/p) com DE iguais ou inferiores a 2, respectivamente.



a)



b)



c)

FIGURA 16. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no DE

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

TABELA 15. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido nos teste de formação e termorreversibilidade do gel

TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	FORMAÇÃO DE GEL	TERMO RREVERSÍVEL
1	3	2,0	43	+	—
2	9	2,0	43	+	—
3	3	4,0	43	+	—
4	9	4,0	43	+	+
5	3	2,0	51	+	—
6	9	2,0	51	+	+
7	3	4,0	51	+	+
8	9	4,0	51	—	nd.
9	6	3,0	47	+	+
10	6	3,0	47	+	+
11	6	3,0	47	+	+
12	6	3,0	47	+	+
13	6	3,0	47	+	+
14	1	3,0	47	+	—
15	11	3,0	47	+	+
16	6	1,5	47	+	—
17	6	4,5	47	+	+
18	6	3,0	40	+	—
19	6	3,0	54	—	nd.

+ Formação de gel
 — Sem formação de gel
 + Gel termorreversível
 — Gel não termorreversível
 n.d. não determinado

TABELA 16. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido na força do gel dos hidrolisados

TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	FORÇA DO GEL (g)
1	3	2,0	43	402,7
2	9	2,0	43	236,1
3	3	4,0	43	181,1
4	9	4,0	43	70,8
5	3	2,0	51	210,2
6	9	2,0	51	44,0
7	3	4,0	51	49,5
8	9	4,0	51	3,0
9	6	3,0	47	94,0
10	6	3,0	47	90,3
11	6	3,0	47	85,4
12	6	3,0	47	72,6
13	6	3,0	47	71,7
14	1	3,0	47	500,3
15	11	3,0	47	47,7
16	6	1,5	47	354,6
17	6	4,5	47	35,4
18	6	3,0	40	268,8
19	6	3,0	54	8,6

A ANOVA para a força do gel (Anexo 9) mostrou que o modelo foi significativo (Prob>F=0,0008), explicou 91,39% da variação da resposta e falta de ajuste significativa. O alto coeficiente de variação (39,99) do modelo foi analisada de acordo com o item 4.2. de materiais e métodos. O coeficiente de variação das 5 repetições do ponto central (12,31) foi menor ao dos 14 tratamentos restantes (40,92). O modelo ajustado mostrou diminuição do R² (0,8636) em relação ao modelo completo. A equação ajustada foi utilizada para observar a tendência da resposta.

$$FG=112,5201+-91,584X_1+-82,404X_2+-74,801X_3+50,438X_1^2$$

A figura 17 mostra o efeito das condições de hidrólise (tempo, concentração de ácido e temperatura) na força dos hidrolisados. Os maiores valores de tempo, concentração de ácido e temperatura diminuíram a força dos hidrolisados.

4.3.4. Ponto de fusão

Os resultados do ponto de fusão dos géis do amido de mandioca hidrolisado são apresentados na tabela 17. Os géis dos amidos obtidos nos tratamentos 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 apresentaram valores de ponto de fusão entre 55 e 73^oC. Alguns ácidos graxos utilizados na fabricação de *shortenings* apresentam pontos de fusão dentro desta faixa. Os ácidos palmítico e esteárico fundem a 62,9 e 69,6^oC, respectivamente (DZIEZAK, 1989). O ponto de fusão das gorduras utilizadas na formulação de bolos depende da composição de ácidos graxos, no entanto, geralmente varia na faixa de 37 a 40^oC (BLANSHARD et al., 1987).

A ANOVA (Anexo 10) mostrou que o modelo explicou 93,32% da variação dos valores do ponto de fusão e que a regressão foi significativa (Prob>F=0,0003). No entanto, a falta de ajuste foi significativa, desta forma a equação ajustada foi utilizada para observar a tendência do ponto de fusão na região estudada. O modelo ajustado apresentou diminuição do R² (0,8514) quando comparado com o modelo completo.

$$PF=68,053+-11,582X_1+-11,662X_2+-14,634X_3+-7,00 X_2X_3$$

O efeito das condições de hidrólise (tempo, concentração de ácido e temperatura) no ponto de fusão dos hidrolisados é ilustrado na figura 18. Foram observados maiores valores do ponto de fusão nos tratamentos com menores tempos, temperaturas e concentrações de ácido.

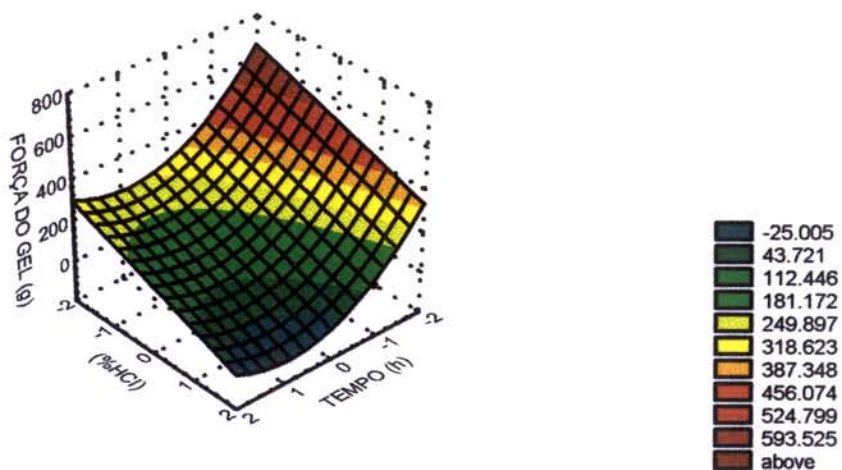
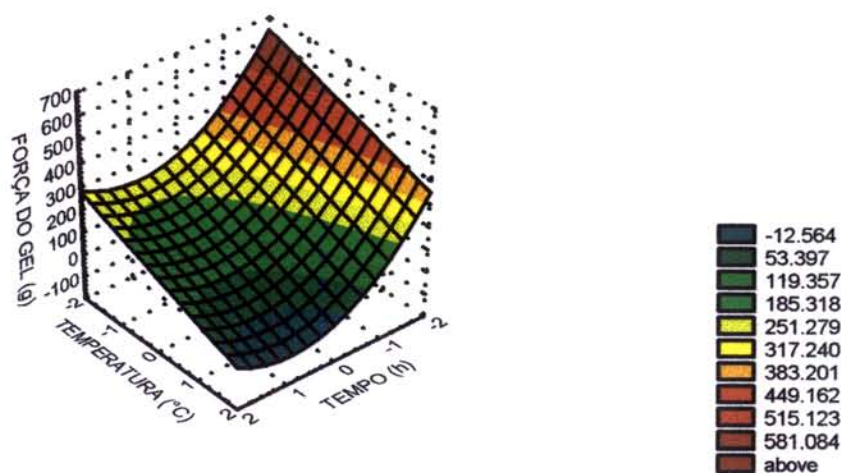
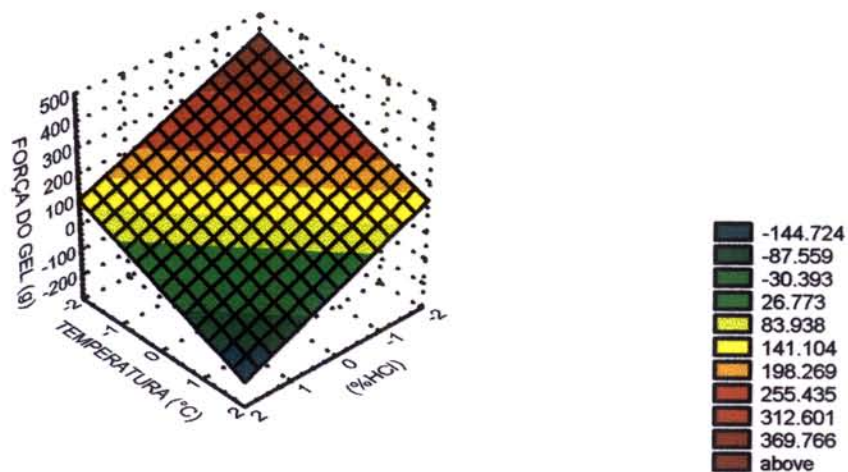


FIGURA 17. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida na força do gel

- Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

TABELA 17. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no ponto de fusão dos hidrolisados

TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	PONTO DE FUSÃO (°C)
1	3	2,0	43	100
2	9	2,0	43	76
3	3	4,0	43	80
4	9	4,0	43	73
5	3	2,0	51	80
6	9	2,0	51	67
7	3	4,0	51	65
8	9	4,0	51	8
9	6	3,0	47	60
10	6	3,0	47	65
11	6	3,0	47	62
12	6	3,0	47	63
13	6	3,0	47	63
14	1	3,0	47	100
15	11	3,0	47	58
16	6	1,5	47	100
17	6	4,5	47	55
18	6	3,0	40	100
19	6	3,0	54	38

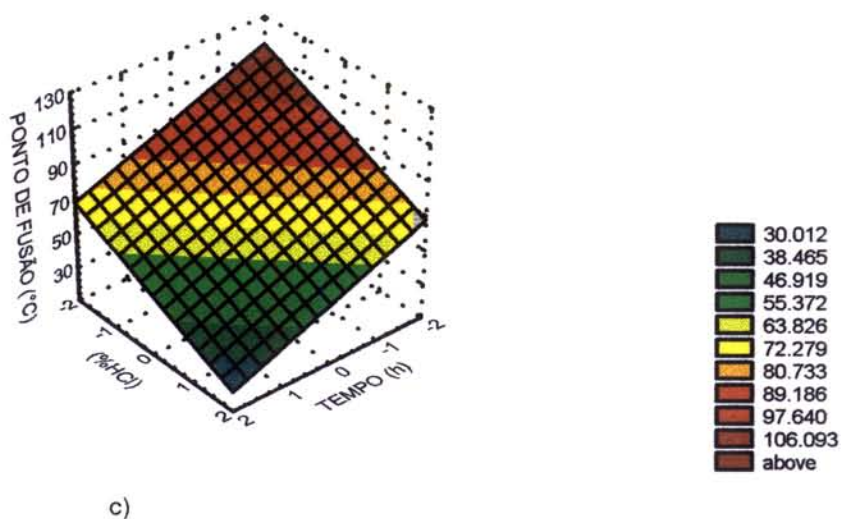
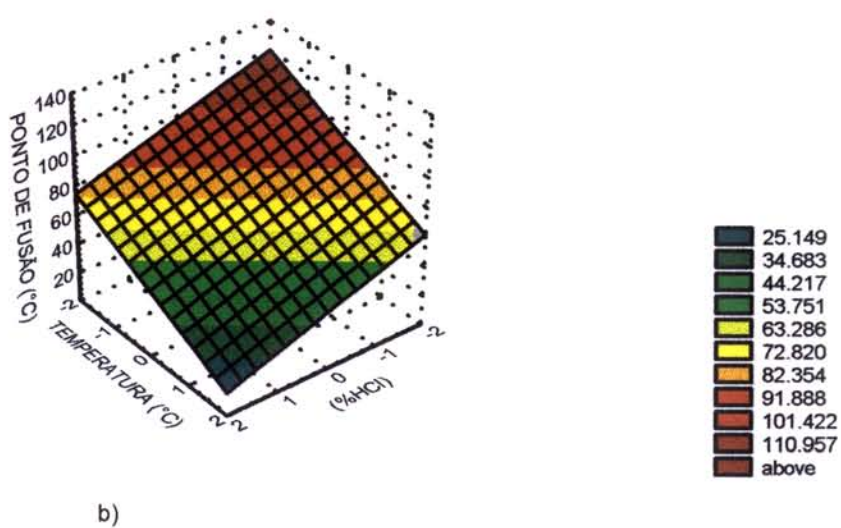
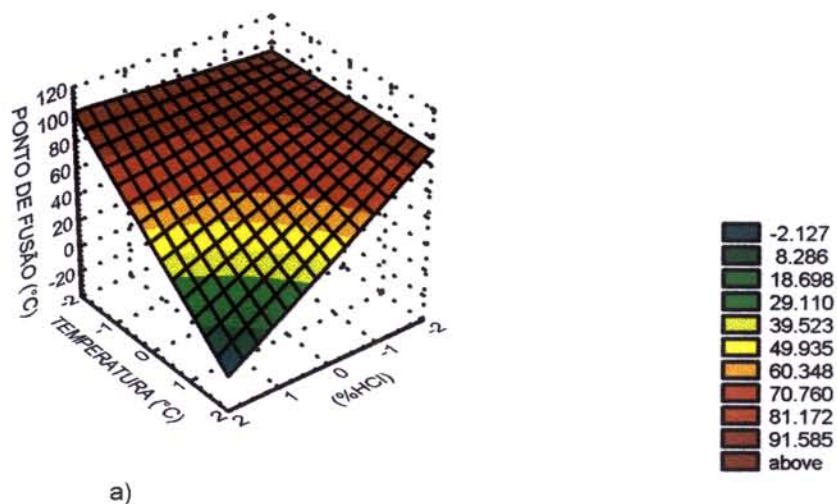


FIGURA 18. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no ponto de fusão

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
 b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
 c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

4.3.5. Viscosidade da pasta a 55°C e grau de modificação

Os valores da viscosidade da pasta a 55°C e do grau de modificação dos amidos de mandioca hidrolisados, determinados no Rapid Visco Analyzer (RVA), são apresentados na tabela 18. Os amidos obtidos nos tratamentos 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 apresentaram valores de viscosidade entre 29 e 56cP e grau de modificação entre 68,18 e 26,32. Os tratamentos 1 e 14 apresentaram os menores valores de grau de modificação (2,76 e 3,29) e os maiores de viscosidade (736 e 517cP) respectivamente. Esses resultados se justificam pelas condições de hidrólise brandas usadas nesses tratamentos.

A ANOVA (Anexo 11) mostrou que o modelo da regressão foi significativo (Prob>F=0,0024), explicou 88,91% da variação dos dados observados da viscosidade e apresentou falta de ajuste. O alto coeficiente de variação (65,98) do modelo foi analisada de acordo com o item 4.2. de materiais e métodos. O coeficiente de variação das 5 repetições do ponto central (11,08) foi menor ao dos 14 tratamentos restantes (79,59). Foi observada uma pequena diminuição do R^2 do modelo ajustado (87,37) em relação ao modelo completo. A equação usada para observar a tendência da resposta na região estudada foi:

$$VF55^{\circ}C = 82,194 + 115,521X_1 + 73,098X_2 + 75,517X_3 + 68,772X_1^2 + 75,125X_1 * X_2 \\ + 76,625X_1 * X_3 + 73,125X_2 * X_3$$

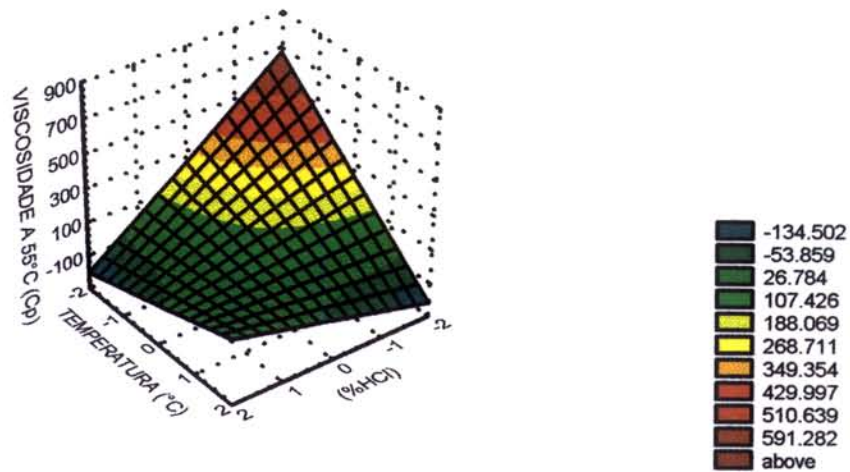
Por outro lado a ANOVA dos valores do grau de modificação (Anexo 12) indicou que a regressão foi significativa, o modelo explicou 95,23% da variação dos dados observados e não apresentou falta de ajuste. O R^2 diminuiu de 95,23 para 91,30% com o ajuste do modelo. A equação usada para prever os valores da resposta foi:

$$GM = 43,501 + 11,529X_1 + 17,535X_2 + 22,419X_3 + 6,901X_1^2 + 6,003X_2^2 + 14,740X_2 * X_3$$

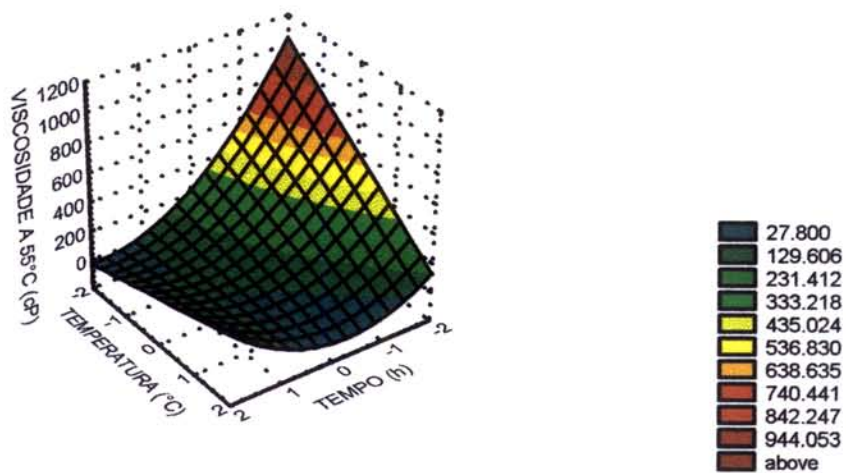
O efeito das condições de hidrólise (tempo, concentração de ácido e temperatura) na viscosidade e grau de modificação é mostrado através dos gráficos de superfície de resposta. Maiores valores das variáveis de hidrólise em estudo (tempo, concentração de ácido e temperatura) produziram valores menores da viscosidade da pasta (Figura 19) e maiores graus de modificação (Figura 20)

TABELA 18. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido na viscosidade da pasta a 55^oC e no grau de modificação

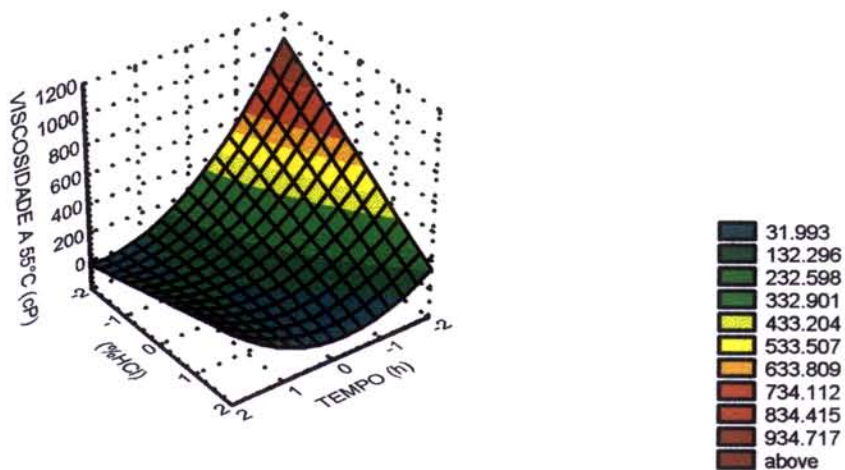
TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cP)	GRAU DE MODIFICAÇÃO
1	3	2,0	43	736	2,76
2	9	2,0	43	111	3,52
3	3	4,0	43	114	2,11
4	9	4,0	43	54	27,78
5	3	2,0	51	104	5,53
6	9	2,0	51	50	26,32
7	3	4,0	51	39	59,26
8	9	4,0	51	21	94,12
9	6	3,0	47	54	41,67
10	6	3,0	47	41	55,81
11	6	3,0	47	47	35,48
12	6	3,0	47	54	51,52
13	6	3,0	47	49	42,86
14	1	3,0	47	517	3,29
15	11	3,0	47	29	60,00
16	6	1,5	47	190	0,19
17	6	4,5	47	56	68,18
18	6	3,0	40	186	4,17
19	6	3,0	54	49	85,71



a)



b)



c)

FIGURA 19. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida na viscosidade da pasta a 55°C

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
 b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
 c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

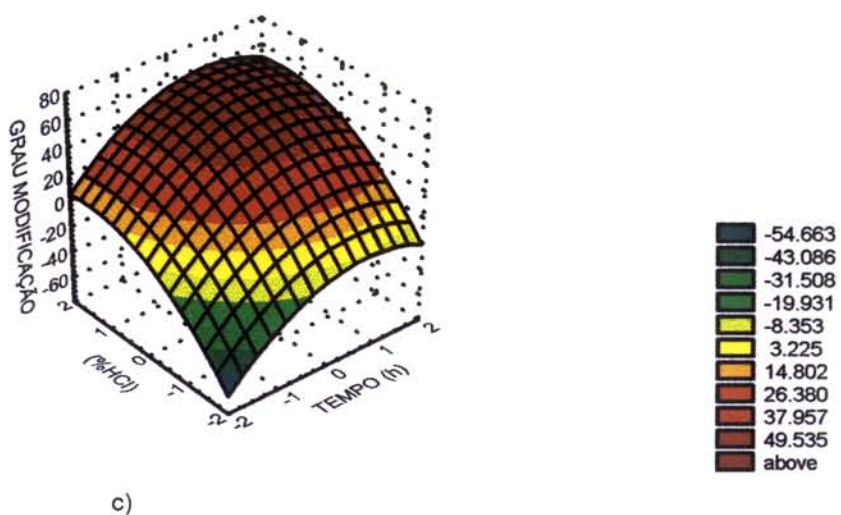
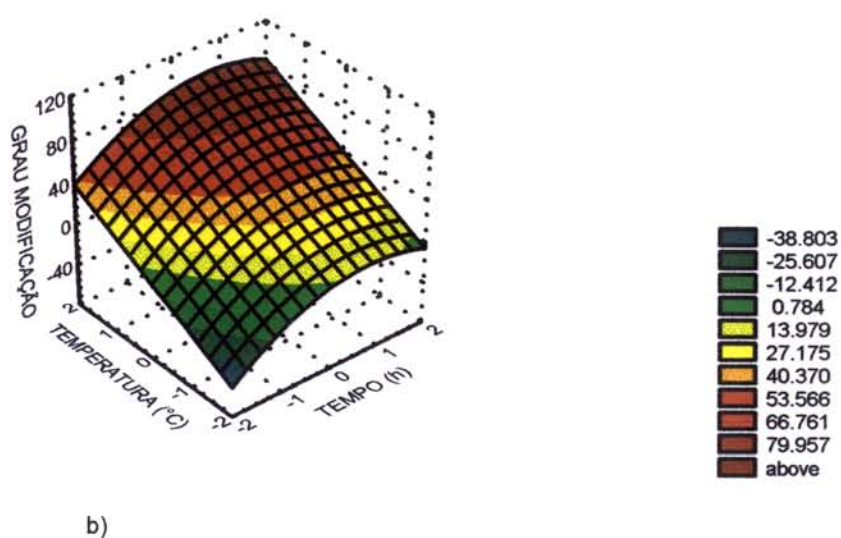
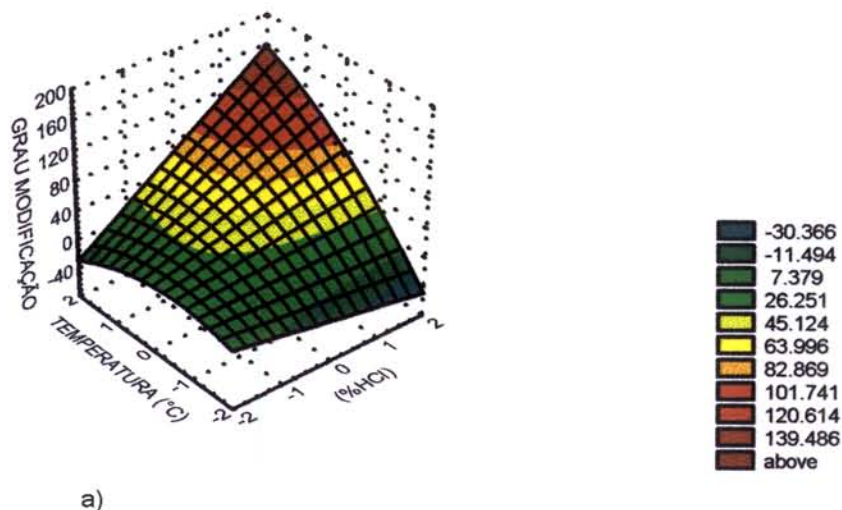


FIGURA 20. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no grau de modificação (RVA)

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
 b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
 c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

4.3.6. Cor

Os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) dos hidrolisados do amido de mandioca obtidos nos tratamentos estudados são apresentados na tabela 19. Foi observado que os amidos obtidos nos tratamentos 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 produziram géis termorreversíveis com os maiores valores do parâmetro L (71,20 a 76,60). No entanto, estes valores de luminosidade não diferiram estatisticamente entre si e dos valores dos demais tratamentos ($\text{Prob}>F=0,1364$) (Anexo 13). Por esta razão o modelo não foi analisado.

Os tratamentos que produziram géis termorreversíveis tiveram valores positivos de b^* (0,57 a 7,53) indicando uma tendência a coloração amarela, notadamente nos tratamentos 6, 15 e 17. Os tratamentos 8 e 19, que causaram uma maior hidrólise no amido apresentaram os maiores valores de b^* (7,60 e 7,29), respectivamente.

A ANOVA para os resultados de a^* (Anexo 14) mostrou que a regressão foi significativa ($\text{Prob}>F=0,0000$), não apresentou falta de ajuste e explicou 97,49% da variação da resposta. O modelo foi ajustado resultando numa diminuição desprezível do R^2 (97,49 para 97,41) podendo ser usado para prever os resultados de a^* na região analisada:

$$a^* = -1,281 + 0,471X_1 + 0,428X_2 + 0,473X_3 + 0,103X_1^2 + 0,099X_2^2 + 0,174X_1 \cdot X_2 + 0,224X_1 \cdot X_3 + 0,166X_2 \cdot X_3$$

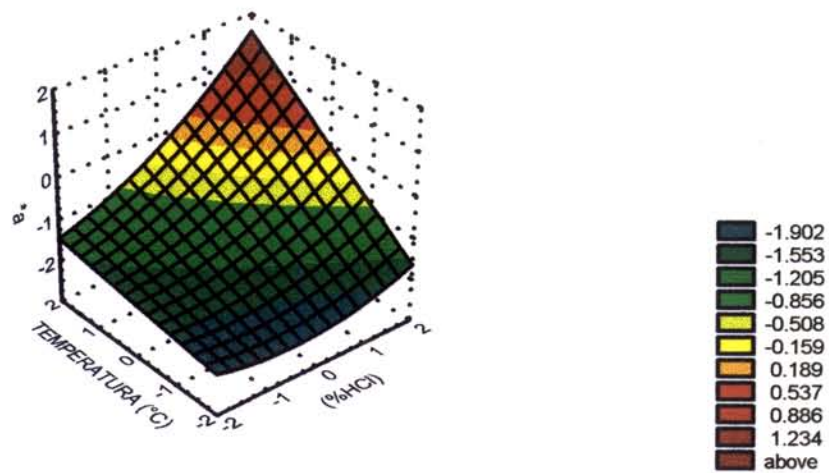
Por outro lado a ANOVA do parâmetro de cor b^* (Anexo 15) mostrou que 96,65% da variação da resposta foi explicado pelo modelo e que a regressão foi significativa ($\text{Prob}>F=0,0000$). O alto coeficiente de variação (62,78) do modelo foi analisada de acordo com o item 4.2. de materiais e métodos. O coeficiente de variação das 5 repetições do ponto central (28,28) foi menor ao dos 14 tratamentos restantes (85,95). A ANOVA modificada, mostrou significância da regressão dos efeitos linear e total. O modelo ajustado mostrou apenas uma diminuição desprezível no valor do R^2 (96,65 para 96,31).

$$b^* = 1,059 + 2,288X_1 + 1,460X_2 + 2,736X_3 + 0,543X_3^2 + 0,955X_1 \cdot X_3$$

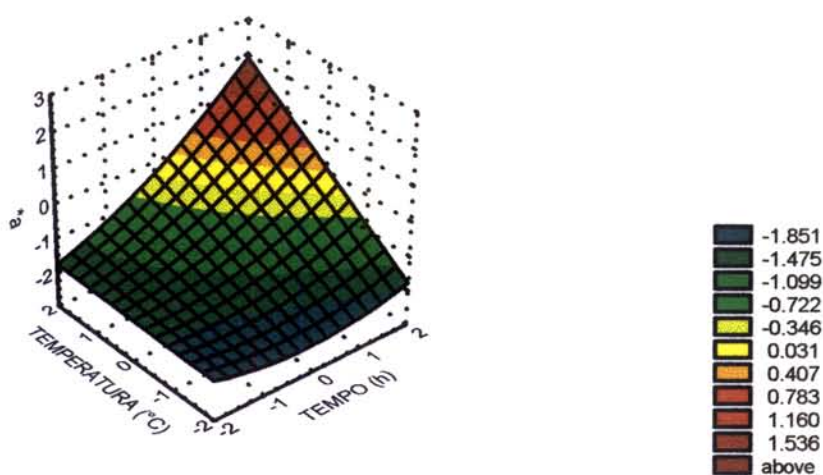
Menores tempos, concentrações de ácido e temperaturas produziram géis com menores valores de a^* (Figura 21) e b^* (Figura 22).

TABELA 19. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido nos parâmetros de cor

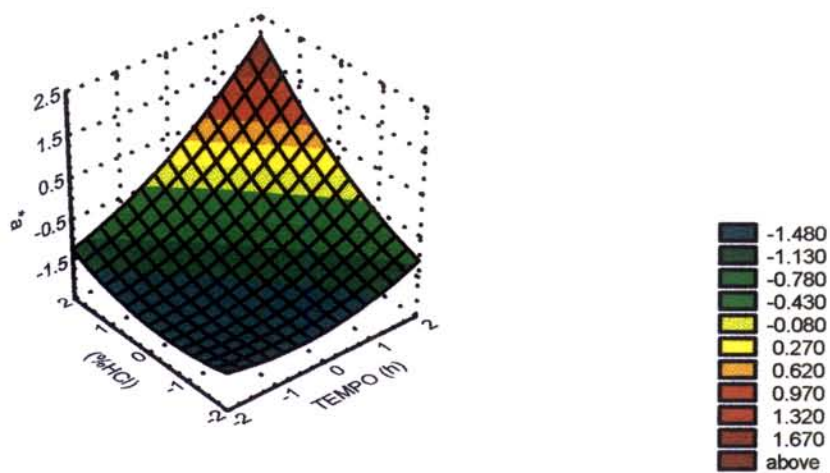
TRAT.	TEMPO (h)	HCl %	TEMPERATURA (°C)	PARÂMETROS		
				L*	a*	b*
1	3	2,0	43	60,64	-1,78	-2,91
2	9	2,0	43	66,50	-1,87	-1,55
3	3	4,0	43	66,32	-1,86	-1,54
4	9	4,0	43	74,66	-0,83	2,35
5	3	2,0	51	68,04	-1,69	-0,70
6	9	2,0	51	76,50	-0,47	7,53
7	3	4,0	51	75,00	-0,69	2,94
8	9	4,0	51	54,54	0,81	7,60
9	6	3,0	47	72,79	-1,13	1,25
10	6	3,0	47	71,56	-1,31	0,57
11	6	3,0	47	73,25	-1,30	0,95
12	6	3,0	47	71,20	-1,48	1,16
13	6	3,0	47	72,14	-1,28	0,84
14	1	3,0	47	60,82	-1,86	-3,08
15	11	3,0	47	76,60	-0,21	4,70
16	6	1,5	47	64,82	-1,81	-1,98
17	6	4,5	47	76,48	-0,27	4,53
18	6	3,0	40	63,36	-1,91	-2,42
19	6	3,0	54	60,90	-0,62	7,29



a)



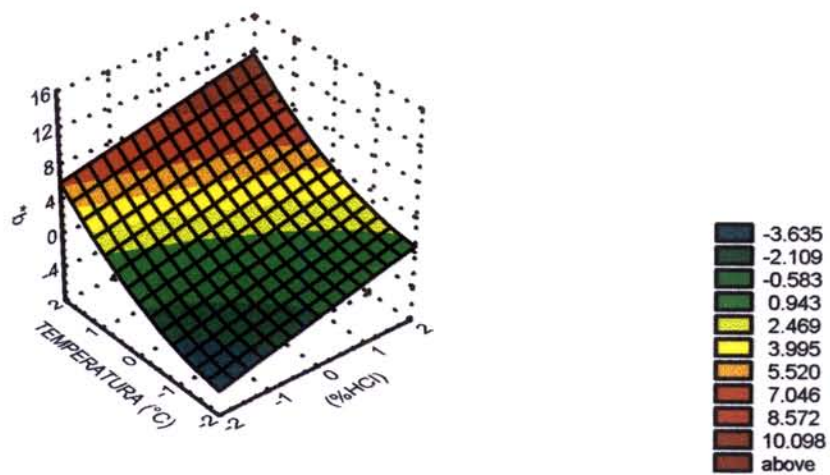
b)



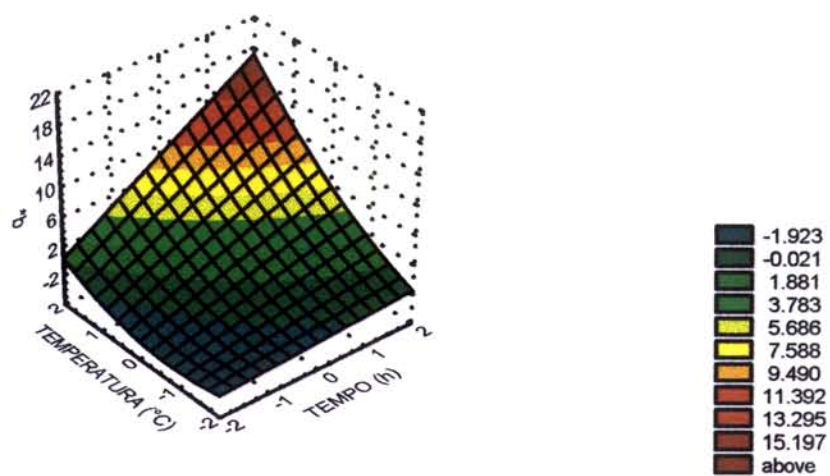
c)

FIGURA 21. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no parâmetro de cor a^*

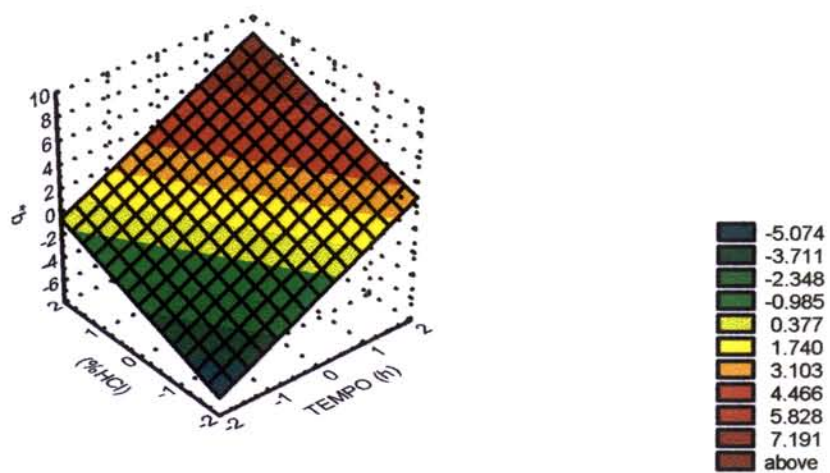
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



b)



c)

FIGURA 22. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no parâmetro de cor a^*

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
 b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
 c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

4.3.7. Índice de absorção em água (IAA) e Índice de Solubilidade em Água (ISA)

Os resultados do índice de absorção em água (IAA) e do índice de solubilidade em água (ISA) do amido de mandioca hidrolisado são apresentados na tabela 20. Foi observado que os tratamentos 1, 2, 3, 5, 14, 16 e 18 apresentaram os menores valores de IAA e de ISA. Ao contrário, os tratamentos 8 e 19 mostraram os mais altos valores desses índices, que foram de 2,89 a 2,62 para o IAA e de 14,04 a 9,78 para o ISA, respectivamente, indicando maiores graus de hidrólise dos amidos de mandioca decorrentes das condições mais drásticas estabelecidas nesses tratamentos, principalmente no tratamento 8 (9h, 4%HCl e 51°C). Durante a hidrólise o ácido ataca primeiro e de forma progressiva a parte amorfa do grânulo (RADLEY, 1976), solubilizando com o decorrer da reação parte da sua estrutura o que se reflete no ISA.

Os valores de IAA em todos os tratamentos apresentaram uma faixa estreita de variação, porém a ANOVA (Anexo 16) mostrou que existe diferença significativa entre eles ($\text{Prob}>F=0,0000$), sendo a variação dos dados observados explicada em 96,69%. A ANOVA modificada constatou a significância dos efeitos da regressão linear e total da regressão. O modelo foi ajustado e o R^2 (96,49%) foi praticamente igual em relação ao do modelo completo.

$$\text{IAA}=2,231+0,099X_1+0,105X_2+0,143X_3+0,053X_3^2+0,056X_1*X_2+0,072X_1*X_3+0,061X_2*X_3$$

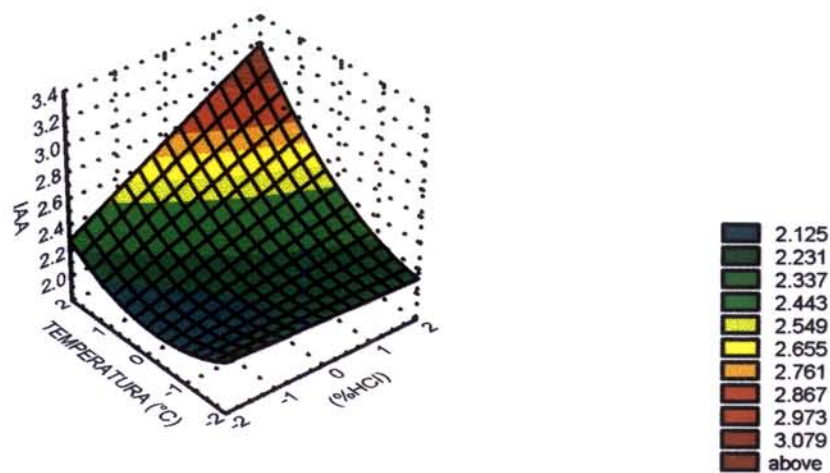
A ANOVA dos valores do ISA (Anexo 17) mostrou que o modelo foi significativo ($\text{Prob}>F=0,0001$) e explicou 94,85% da variação do ISA. A ANOVA modificada verificou a significância dos efeitos linear e total da regressão. O R^2 do modelo ajustado (0,9465) diminuiu muito pouco.

$$\text{ISA}=3,672+1,558X_1+1,612X_2+1,944X_3+0,931X_3^2+1,239X_1*X_2+1,151X_1*X_3+0,711X_2*X_3$$

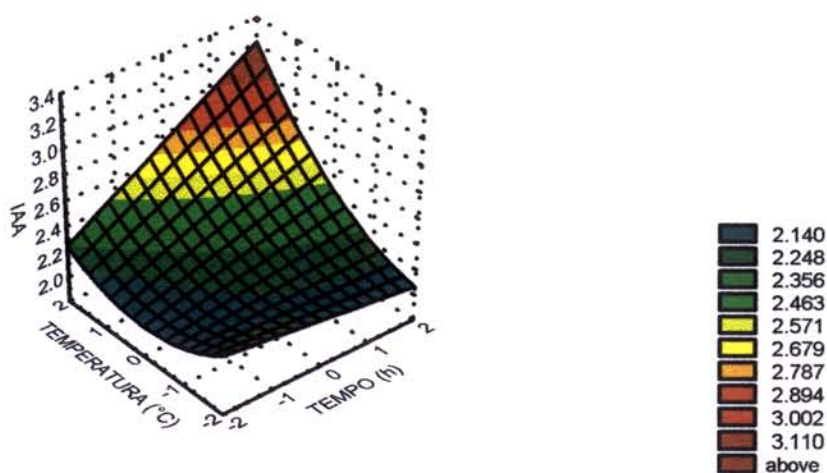
Os gráficos de superfície de resposta ilustram que os maiores valores das variáveis de hidrólise (tempo, temperatura e ácido) produziram amidos com maiores valores de IAA (Figura 23) e ISA (Figura 24).

TABELA 20. Efeito das condições de hidrólise ácida do amido no índice de absorção de água (IAA) e no índice de solubilidade em água (ISA)

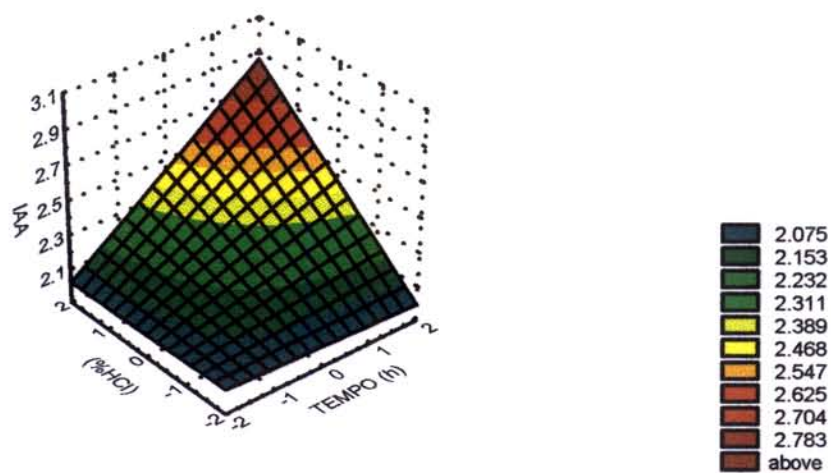
TRAT.	TEMPO (h)	HCl (%)	TEMPERATURA (°C)	IAA (g gel/g m s)	ISA (%)
1	3	2,0	43	2,06	1,55
2	9	2,0	43	2,11	1,72
3	3	4,0	43	2,14	2,89
4	9	4,0	43	2,27	5,40
5	3	2,0	51	2,15	2,74
6	9	2,0	51	2,35	4,90
7	3	4,0	51	2,34	4,31
8	9	4,0	51	2,89	14,04
9	6	3,0	47	2,25	3,75
10	6	3,0	47	2,25	3,56
11	6	3,0	47	2,20	3,49
12	6	3,0	47	2,24	4,55
13	6	3,0	47	2,21	3,47
14	1	3,0	47	2,08	1,18
15	11	3,0	47	2,33	5,17
16	6	1,5	47	2,11	1,83
17	6	4,5	47	2,38	5,57
18	6	3,0	40	2,13	2,57
19	6	3,0	54	2,62	9,78



a)



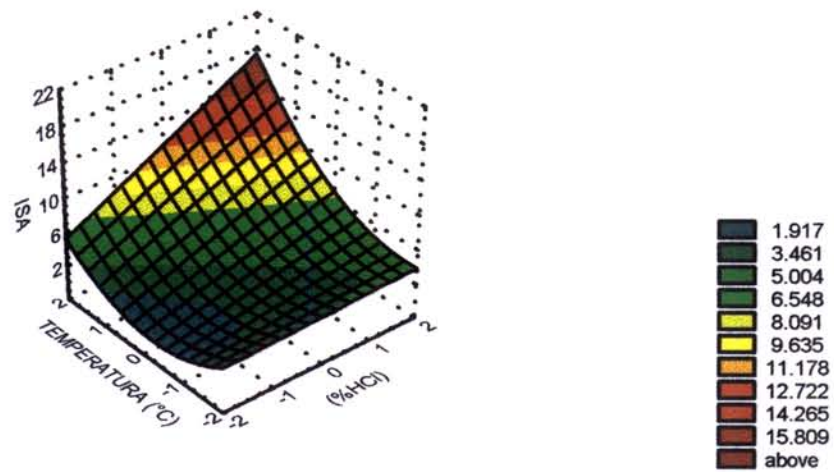
b)



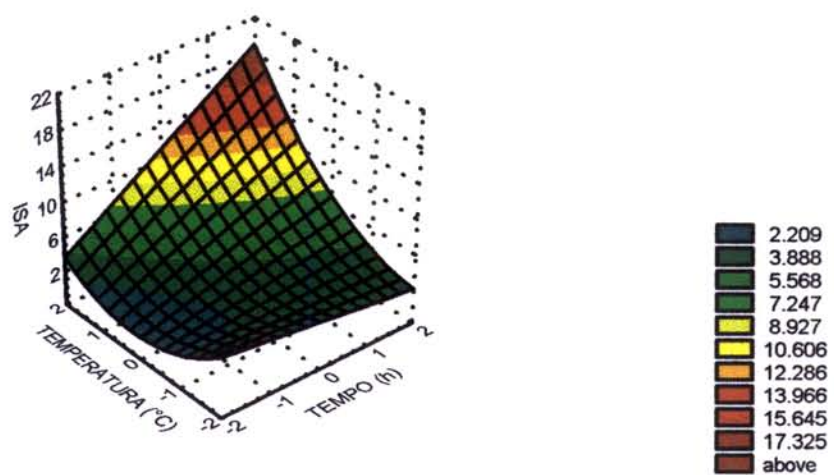
c)

FIGURA 23. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no IAA

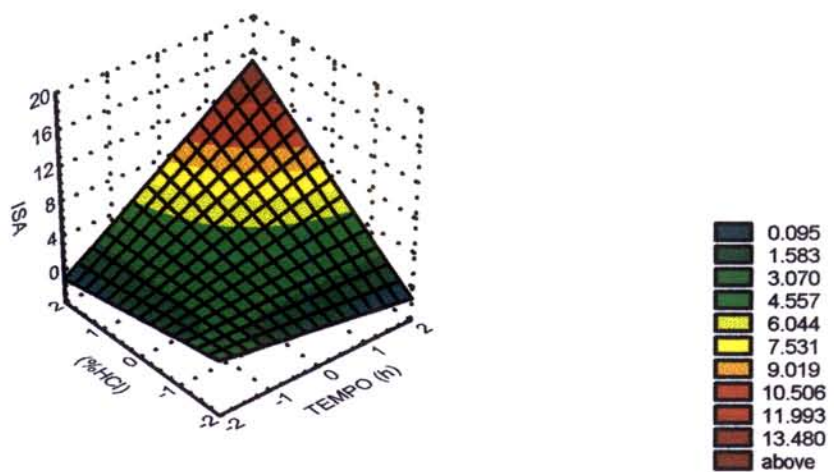
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



b)



c)

FIGURA 24. Visualização do efeito das condições de hidrólise ácida no ISA

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

4.3.8. Relação dos parâmetros dos hidrolisados com os valores de DE

Neste item, foram relacionados os parâmetros: *reação com iodo, teste de formação de gel, termorreversibilidade, força do gel, ponto de fusão, viscosidade da pasta a 55°C, luminosidade, grau de modificação, índice de absorção de água e índice de solubilidade em água* dos hidrolisados com os valores de DE, índice usado industrialmente para a determinação da extensão da hidrólise do amido.

O aumento do DE diminuiu a capacidade de formação de complexo azul na reação com iodo e a formação de géis termorreversíveis. Foi observado que o aumento do DE também provocou diminuição nos valores da força do gel, ponto de fusão e viscosidade (Figura 25) e aumentou nos valores do grau de modificação e do ISA (Figura 26). As diminuições nos valores da força e da viscosidade foram mais marcantes nos tratamentos 1, 2, 3, 5, 14, 16 e 18 com valores de DE na faixa de 1,06 a 1,98, variando de 500,3 a 181,1g e de 736 a 104 cP, respectivamente. O incremento do DE na faixa de 2,26 a 10,58 (tratamentos 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 19) provocou aumentos mais acentuados no grau de modificação (RVA) e nos valores do ISA variando de 26,32 a 94,12 e de 3,47 a 14,04, respectivamente. Já os valores do ponto de fusão e do LAA mostraram menores variações com o aumento dos valores do DE.

4.3.9. Seleção das condições de hidrólise do amido de mandioca para análises complementares e aplicação em bolos

As características de formação de gel e termorreversibilidade do amido modificado foram utilizadas como critério para a seleção das condições de hidrólise do amido de mandioca para uso como substituto de gordura em bolos. A escolha destes dois parâmetros dos hidrolisados foi baseada em estudos anteriores (AMERICAN MAIZE PRODUCTS COMPANY, 1992) e (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, 1985) que mostraram a importância da formação de géis termorreversíveis, para essa finalidade.

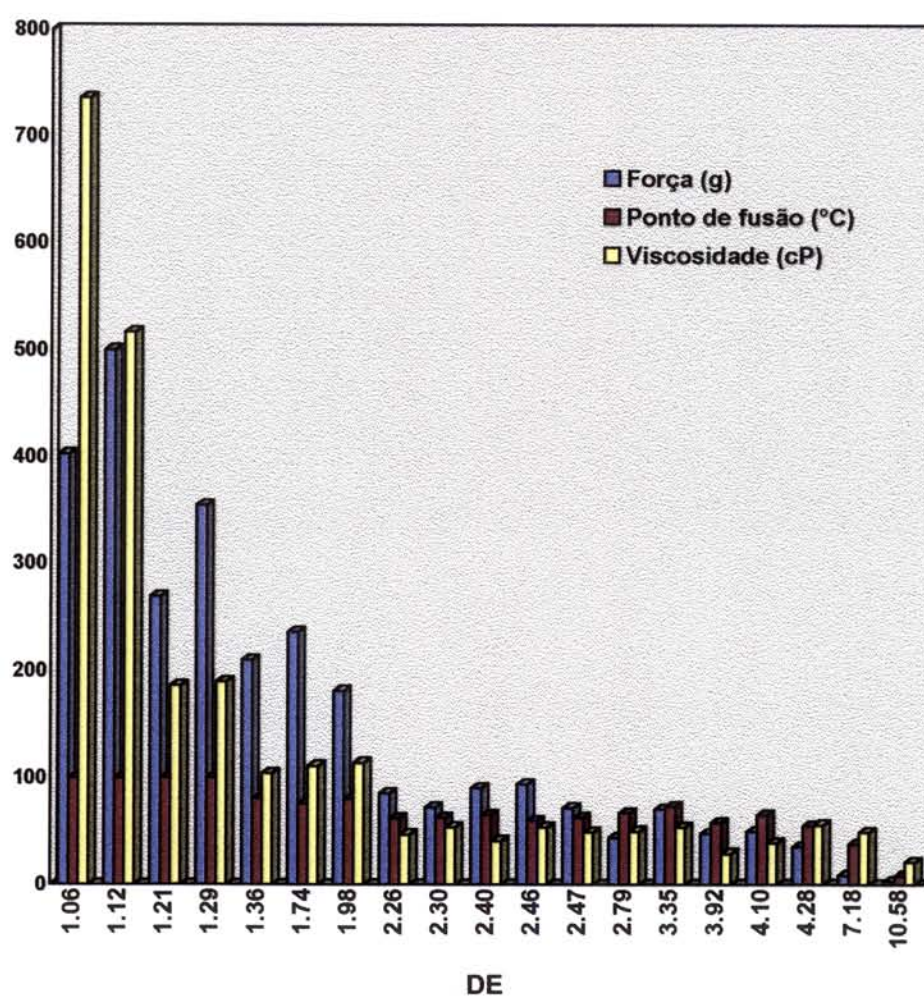


FIGURA 25. Relação entre o DE e os parâmetros do hidrolisados (força do gel, ponto de fusão e viscosidade a 55°C)

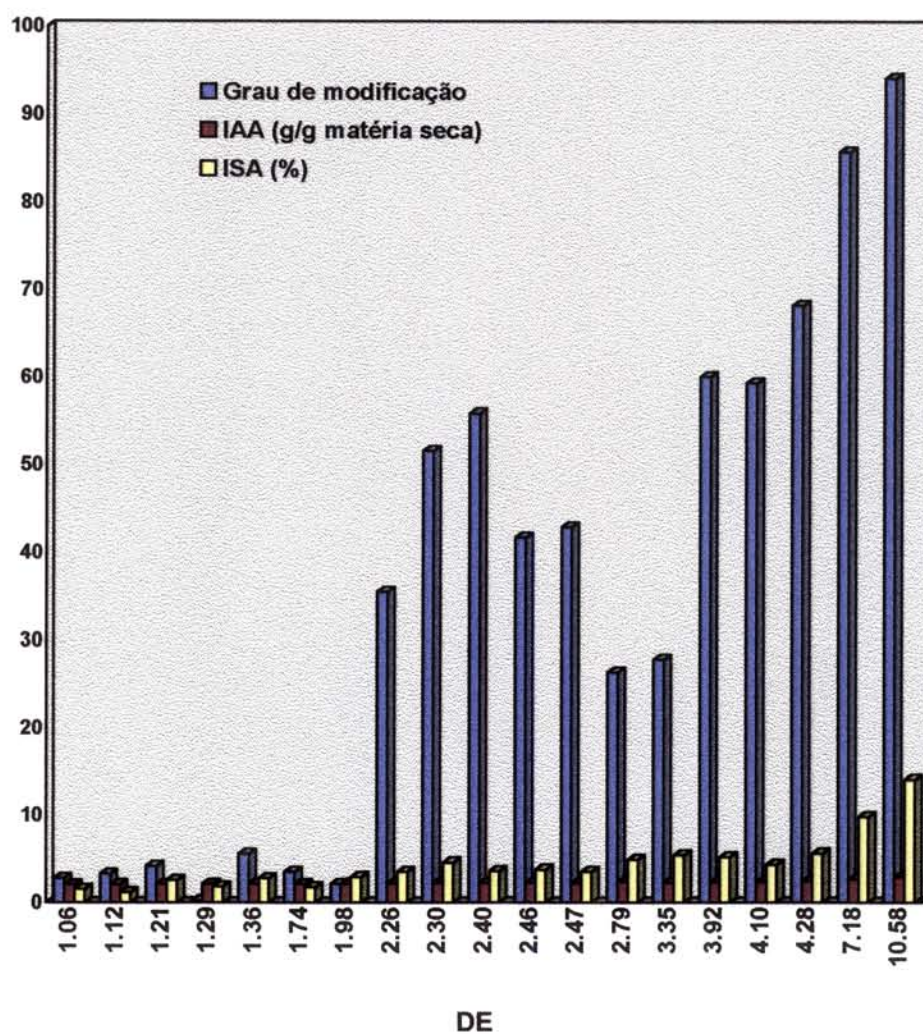


FIGURA 26. Relação entre o DE e os parâmetros dos hidrolisados (grau de modificação, IAA e ISA)

Pela análise dos resultados, considerando estes dois parâmetros, foram selecionados os tratamentos 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 e 17 que produziram géis termorreversíveis. Estes tratamentos apresentam as seguintes faixas de variação para cada parâmetro estudado: **DE** 2,26 a 4,28 (tabela 14); **força** 35,4 a 94,0 (tabela 16); **ponto de fusão** 55 a 73°C (tabela 17); **viscosidade da pasta a 55°C** 29 a 56cP (tabela 18); **grau de modificação** 26,32 a 68,18 (tabela 18); **IAA** 2,08 a 2,35 (tabela 20) e **ISA** 1,18 a 5,40 (tabela 20).

A identificação das 3 regiões de interesse foi realizada através da sobreposição dos gráficos de linhas de contorno dos parâmetros DE, força do gel, ponto de fusão, viscosidade da pasta a 55°C, grau de modificação, IAA e ISA, conforme foi detalhado no item 4.2. de materiais e métodos

Foram selecionados os tratamentos A, B e C, sendo que os tratamentos B e C foram coincidentes, representando, portanto, as mesmas condições de hidrólise.

- Tratamento A: 3,5%*HCl*, 47°C/ 6 horas
- Tratamentos B e C: 3,0%*HCl*, 47°C/ 7,5 horas

4.4. Análises complementares dos amidos de mandioca hidrolisados em condições otimizadas

Os amidos de mandioca hidrolisados A e B, selecionados de acordo com o item 4.3.8. e preparados conforme item 3.1.1. foram submetidos a análises complementares através de microscopia ótica, viscosidade intrínseca e difração de raio-X. Para efeito de comparação foram também realizadas essas análises em amidos nativos de mandioca, batata e milho ceroso e nos substitutos de gordura comerciais Paselli SA2 e N-lite B

4.4.1. Microscopia ótica

O amido de mandioca nativo, apresentado nas figuras 27 e 28, se caracterizou por apresentar diâmetros extremamente variados. Os grânulos não apresentaram alterações maiores do que as que normalmente ocorrem, isto é, as formas podem ser tanto ovaladas como levemente poliédricas e irregulares. Os hilos, centrais ou sub-centrais, apresentaram eventualmente pequenas rachaduras, o que também ocorre normalmente.

Na micrografia obtida para o amido hidrolisado nas condições do tratamento A, os grânulos de amido que permaneceram íntegros não demonstraram qualquer alteração de forma (Figura 29). Aparentemente, não ocorreram ranhuras superficiais ou alteração da região do hilo, porém foram observados grânulos de amido inteiramente fracionados em pequenas porções, mas em quantidade inferior a 10%, em relação aos grânulos inteiros ou aparentemente íntegros. Sob luz polarizada (Figura 30) verificou-se que a cristalinidade permaneceu em todos os grânulos íntegros e também nos grãos reduzidos a pequenas frações.

As figuras 31 e 32 apresentam as micrografias do amido modificado nas condições do tratamento B, sob luz normal e polarizada, respectivamente. A figura 31 representa um campo que proporciona a visão da natural heterogeneidade dos grânulos e não demonstra alteração especial pelo tratamento B. Como no tratamento A, foram também notadas porções fragmentadas e em quantidade pequena (< 10%). Na figura 32, a micrografia com polarização da luz revelou a conservação da cristalinidade.

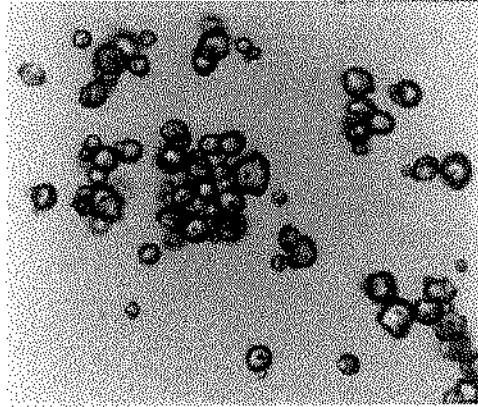


FIGURA 27. Micrografia em luz normal (100X) demonstrando a heterogeneidade de diâmetros e formas características do amido de mandioca

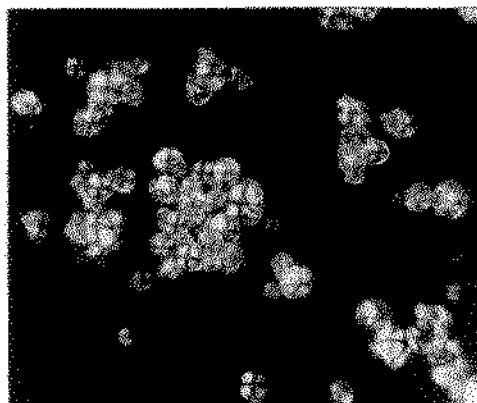


FIGURA 28. Mesmo campo da figura anterior sob luz polarizada (100X) demonstrando total integridade cristalina

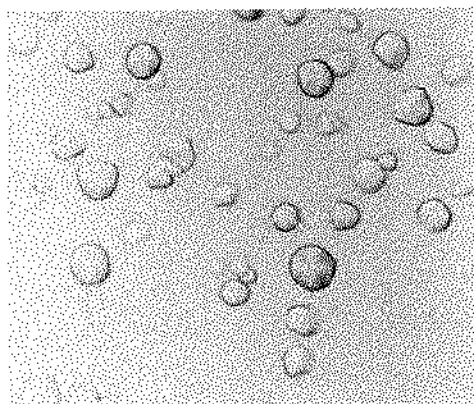


FIGURA 29. Amido hidrolisado nas condições do Tratamento A: Diâmetros variáveis e conservação da forma (100X)

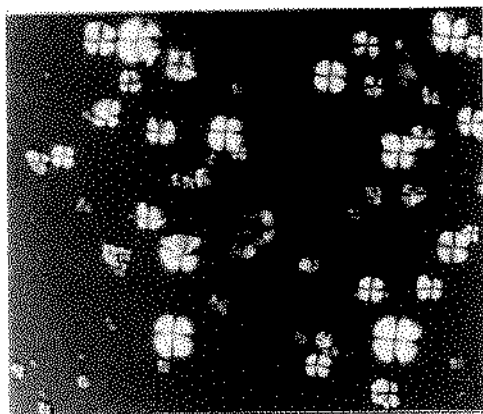


FIGURA 30. Mesmo campo anterior sob luz polarizada demonstrando conservação da cristalinidade (100X)

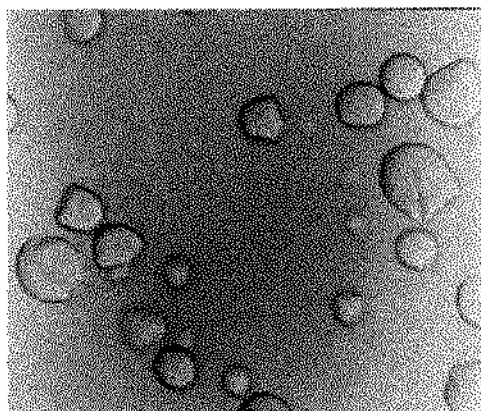


FIGURA 31. Amido hidrolisado no Tratamento B: Amido sob luz normal (400X) demonstrando ausência de alteração estrutural Os fragmentos particulados não aparecem neste campo

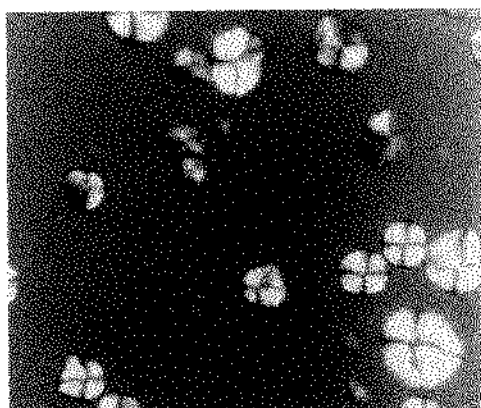


FIGURA 32. Mesmo campo da figura 31 sob luz polarizada (400X)

As figuras 33 e 34 mostram micrografias com luz polarizada do amido nativo de batata e do Paselli SA2, respectivamente. As características do amido nativo de batata com relação a forma (ovalada, elipsóide e esférica), tamanhos característicos, cruz de malta irregular, bem definida e centrada no hilum (excêntrico), não foram observadas no Paselli SA2, que não apresentou birrefringência. Da mesma forma, as características do amido nativo de milho ceroso (Figura 35) com formatos variados (angulares e poliédricos), hilo central e cruz de malta bem definida não foram notados no N-lite B que também perdeu a birefringência (Figura 36). A ausência da birrefringência ocorreu devido a alteração molecular desses grânulos, provocada por algum tratamento térmico, provavelmente gelatinização. O Paselli SA2 apresentou unidades semiplanas e o N-lite B unidades laminadas e perfuradas similares a fatias de queijo suíço (Figura 34).

4.4.2. Viscosidade intrínseca

As viscosidades intrínsecas dos amidos nativo e hidrolisados de mandioca, batata e milho são apresentadas na tabela 21. A viscosidade intrínseca do amido de mandioca nativo foi próxima ao valor de 2,45 encontrado por CIACCO & D'APPOLONIA (1976). Foi observado decréscimo drástico nos valores da viscosidade intrínseca dos amidos de mandioca obtidos nas condições dos tratamentos A e B, em comparação com o amido de mandioca nativo. Comportamento similar foi também observado nos substitutos de gordura comerciais, Paselli SA2 e N-lite B, quando comparados, respectivamente, com os amidos de batata e milho ceroso nativos. Estes resultados sugerem que as hidrólises dos amidos nativos não foram restritas apenas à superfície do grânulo, ocorrendo também na rede molecular do grânulo de amido (RAJA, 1994)

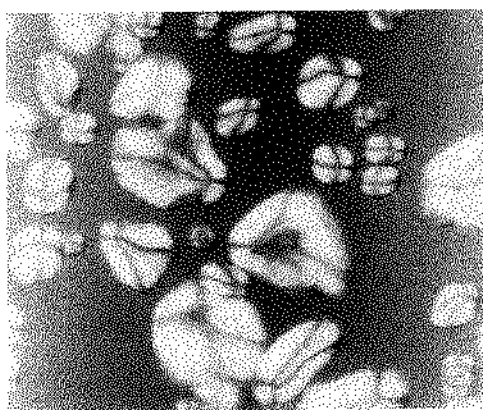


FIGURA 33. Micrografia em luz polarizada (25X) demonstrando a heterogeneidade de diâmetros e formas características do amido de batata

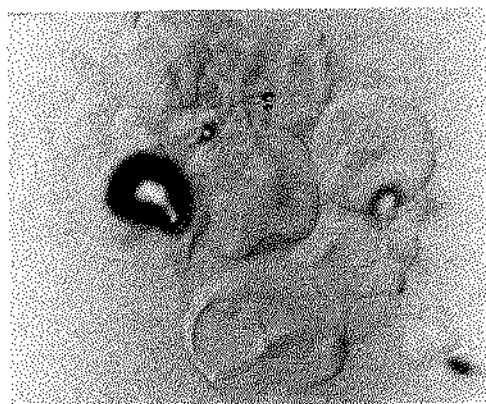


FIGURA 34. Micrografia em luz polarizada (25X) demonstrando ausência de cristalinidade do Paselli SA2



FIGURA 35. Micrografia em luz polarizada (25X) do amido de milho ceroso nativo demonstrando a sua cristalinidade

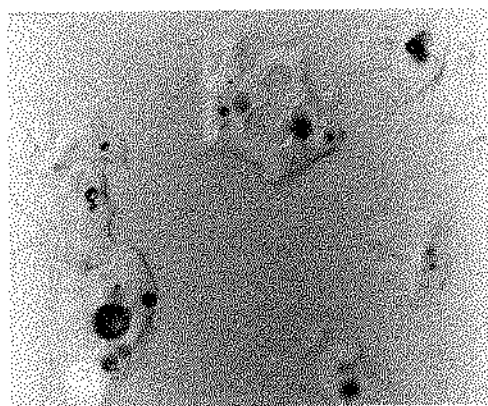


FIGURA 36. Micrografia em luz polarizada (12,5X) do N-lite B demonstrando a sua ausência de cristalinidade

TABELA 21. Viscosidade intrínseca dos amidos nativos e hidrolisados de mandioca, batata e milho ceroso

Amostra	Viscosidade intrínseca (dL/g)
Amido de mandioca nativo	2,57
Amido de mandioca hidrolisado - Tratamento A	0,22
Amido de mandioca hidrolisado - Tratamento B	0,15
Amido de batata nativo	3,20
Paselli SA2	0,17
Amido de milho ceroso nativo	1,66
N-lite B	0,21

* Média de duas determinações

4.4.3. Difractograma de raio-X

Os difractogramas de raio-X dos amidos de mandioca nativo e dos amidos hidrolisados, nos tratamentos A e B, são mostrados na Figura 43. O amido de mandioca nativo apresentou padrão de cristalinidade tipo A, confirmando o resultado obtido por ROSENTHAL et al. (1974). Os amidos hidrolisados, nos tratamentos A e B, mantiveram o padrão de cristalinidade do amido nativo, apresentando no entanto, maior cristalinidade relativa (Tabela 22), o que também foi reportado em outros trabalhos (KOMIYA & NARA, 1986; KOMIYA et al., 1987). Estes resultados sugerem que nos tratamentos A e B, ocorreu a hidrólise preferencial na região amorfa dos grânulos, o que permitiu a reorganização dos segmentos das cadeias e a formação de estruturas mais cristalinas (*annealing*) (BILIADERIS, et al., 1981). Por outro lado, os difractogramas do N-lite B e do Paselli SA2 (Figuras 44 e 45, respectivamente) não apresentam picos, indicando a perda da estrutura cristalina, o que confirma os resultados obtidos na microscopia ótica.

TABELA 22. Cristalinidade relativa¹ dos amidos de mandioca nativo e hidrolisados nas condições dos tratamentos A e B

Amostra	Cristalinidade relativa (dm ²)
Amido nativo	0,226 ^b
Amido hidrolisado - Tratamento A	0,267 ^a
Amido hidrolisado - Tratamento B	0,264 ^a

(1) média de seis leituras

(2) médias seguidas de letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

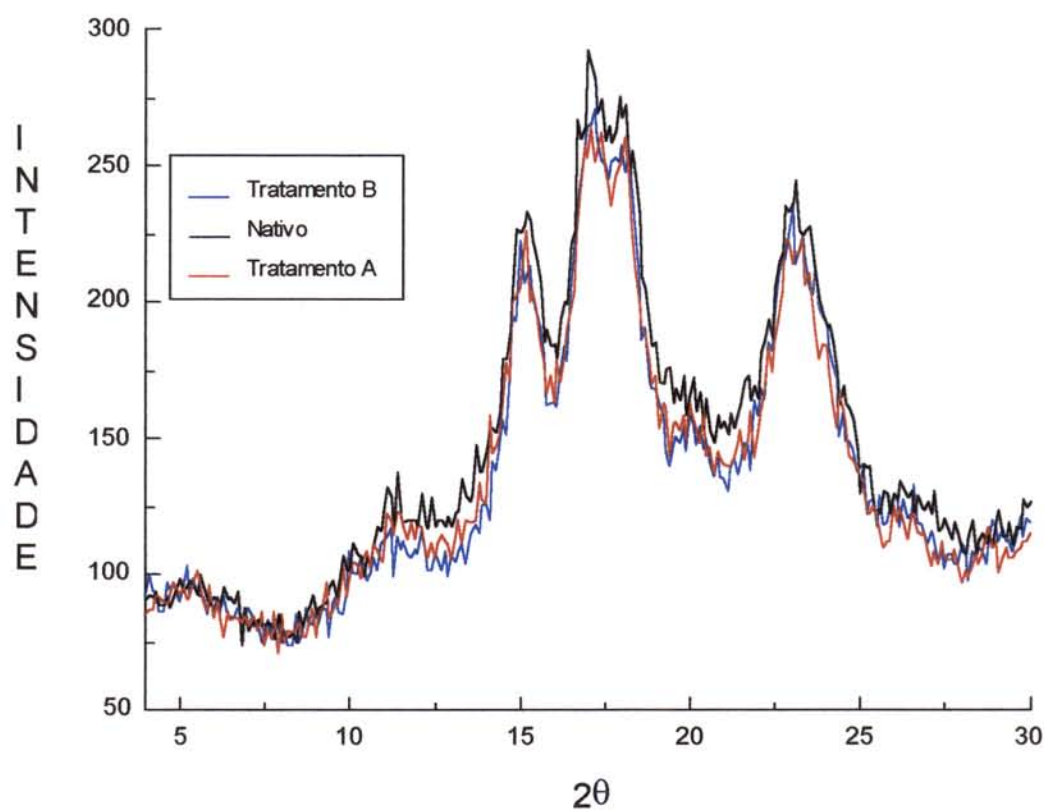


FIGURA 37. Difractograma do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca modificados nos tratamentos A e B

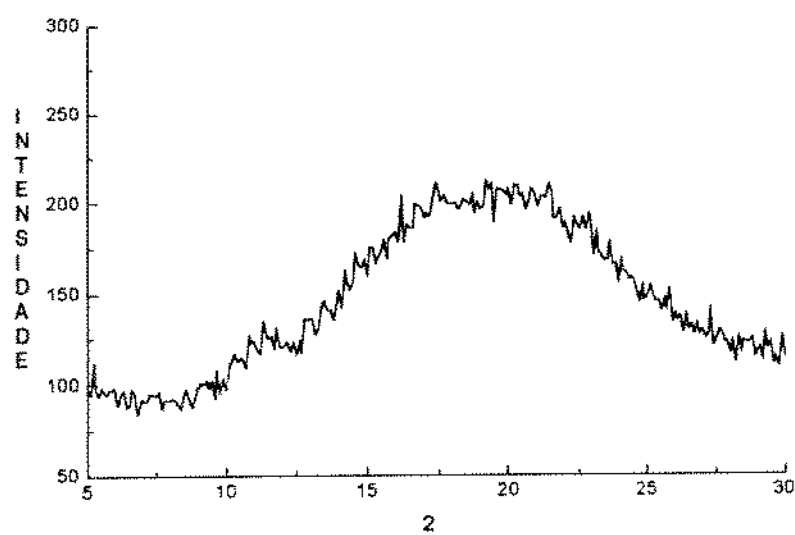


FIGURA 38. Difractograma de raio-X do N-Lite B

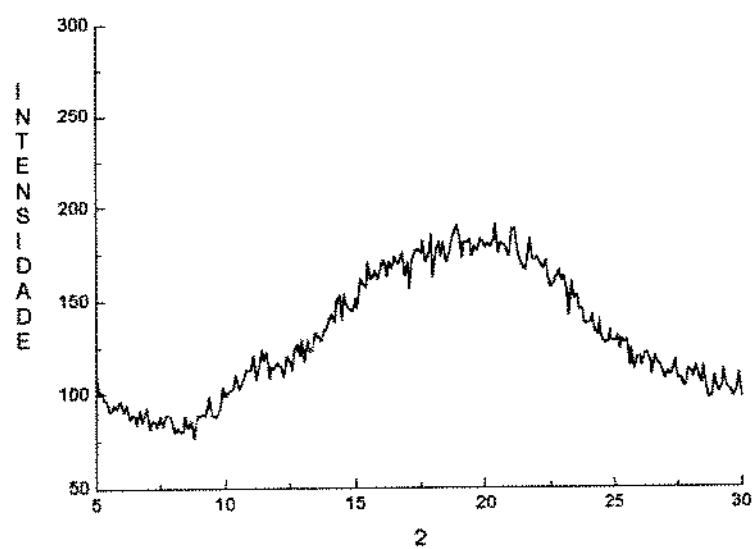


FIGURA 39. Difractograma de raio-X do Paselli SA2

Os tratamentos A e B selecionados das regiões otimizadas apresentaram resultados similares nas análises complementares de microscopia ótica e difração de raio-X. No entanto, a viscosidade intrínseca do amido B foi inferior a do A e mais próxima do substituto de gordura comercial Paselli SA2, razão pela qual foi selecionado o tratamento B para aplicação em bolos.

4.5. Aplicação em bolos do amido de mandioca modificado

Neste item foi estudada a substituição parcial da gordura (15, 30 e 45%), na formulação de bolos, pelo amido de mandioca obtido no tratamento B, conforme critérios estabelecidos no item 4.4. Foram usados, para efeito de comparação, bolos preparados com a formulação padrão (0% de substituição) e com substituição parcial da gordura (15, 30 e 45%) pelo substituto comercial Paselli SA2. A avaliação da qualidade dos bolos foi realizada de acordo com o item 2.3 de materiais e métodos

Os resultados das características dos bolos frescos (4 horas) são apresentados nas tabelas 23 e 24. Não foram obtidas diferenças significativas ($P > 0,05$) com relação à densidade específica da massa dos bolos contendo até 15% de amido de mandioca B e até 30% de Paselli SA2 (Anexo 25). No entanto, foi possível obter bolos, contendo até 45% de substituição da gordura pelo amido de mandioca B, com características internas iguais às do bolo padrão. Nesse nível de substituição, o Paselli SA2 apresentou características internas inferiores às do padrão. Com relação aos parâmetros de textura dos bolos frescos, analisados pelo TPA, não foram observadas diferenças significativas entre todos os tratamentos (Anexo 26)

Os bolos armazenados por 15 dias (Tabela 25) com 45% de substituição de gordura pelo amido de mandioca modificado B ou por Paselli SA2 não diferiram do padrão, com relação aos parâmetros de elasticidade e fraturabilidade, o que ocorreu após 30% de substituição para os demais parâmetros de textura analisados (Anexo 27), exceto para a dureza, na presença de amido modificado B.

TABELA 23. Efeito da substituição parcial da gordura pelo amido de mandioca modificado B ou Paselli SA2 nos parâmetros de qualidade das massas e bolos frescos¹

Característica	Porcentagem de substituição							
	Amido de mandioca				Paselli SA2			
	0%	15%	30%	45%	15%	30%	45%	
Densidade específica da massa (g/cm)	0,74 ^d ± 0,02	0,78 ^{c,d} ± 0,00	0,88 ^{c,b} ± 0,08	1,10 ^a ± 0,04	0,80 ^{c,b,d} ± 0,04	0,85 ^{c,b,d} ± 0,03	0,90 ^b ± 0,02	
Volume (cm)	830,00 ^a ± 21,79	826,66 ^a ± 20,82	805,00 ^a ± 15,00	785,00 ^a ± 10,00	806,67 ^a ± 25,66	806,67 ^a ± 16,07	781,67 ^a ± 7,64	
Volume esp. (cm/g)	0,44 ^a ± 0,01	0,44 ^a ± 0,00	0,45 ^a ± 0,01	0,46 ^a ± 0,00	0,45 ^a ± 0,01	0,44 ^a ± 0,01	0,46 ^a ± 0,00	
C _{nr}								
l.	77,28 ^a ± 0,86	77,48 ^a ± 1,83	78,20 ^a ± 1,19	77,76 ^a ± 0,06	77,11 ^a ± 1,40	77,76 ^a ± 0,97	76,71 ^a ± 1,38	
*a	-2,04 ^a ± 0,50	-2,20 ^a ± 0,22	-1,65 ^a ± 0,96	-1,74 ^a ± 0,18	-1,94 ^a ± 0,09	-2,00 ^a ± 0,59	-1,68 ^a ± 0,30	
*b	21,85 ^a ± 1,64	20,69 ^a ± 1,54	21,23 ^a ± 1,56	20,84 ^a ± 0,63	21,86 ^a ± 0,59	21,94 ^a ± 0,30	21,89 ^a ± 0,02	
Características internas (AACC)	98,00 ^a ± 0,00	90,00 ^{b,a} ± 4,00	89,33 ^{b,a} ± 5,03	84,00 ^{b,a} ± 2,00	88,00 ^{b,a} ± 9,16	92,67 ^{b,a} ± 9,23	80,67 ^b ± 2,30	

(1) médias seguidas de letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p≤0,05).

TABELA 24. Efeito da substituição parcial da gordura pelo amido de mandioca modificado B ou Paselli SA2 nos parâmetros de textura (TPA) dos bolos frescos¹

Característica	Porcentagem de substituição de gordura							
	Amido de mandioca				Paselli SA2			
	0%	15%	30%	45%	15%	30%	45%	
Elasticidade (gf/seg)	-1253,67 ^a ± 1877	-1243,33 ^a ± 33,54	-1223,00 ^a ± 13,23	-1211,33 ^a ± 11,37	1240,67 ^b ± 16,07	-1255,33 ^b ± 33,62	-1351,00 ^b ± 208,00	
Masticabilidade (gf/seg)	-1652 ^a ± 351,38	-1794,98 ^b ± 15,64	-2527,10 ^a ± 727,17	-2566,46 ^a ± 90,08	-2014,78 ^a ± 482,65	-2128,46 ^b ± 379,01	-2660,25 ^b ± 83,44	
Gomosidade (gf/seg)	1312,09 ^a ± 299,31	1444,53 ^a ± 49,53	2063,46 ^a ± 577,58	2118,91 ^a ± 89,84	1625,37 ^b ± 400,27	1696,29 ^b ± 308,98	1994,60 ^b ± 253,19	
Fraturabilidade (gf/seg)	5711,97 ^a ± 1445,64	5624,27 ^a ± 253,18	8437,10 ^a ± 2582,05	8105,93 ^a ± 337,19	7023,57 ^b ± 1174,65	7200,97 ^b ± 1257,05	7450,30 ^b ± 2291,28	
Dureza (gf/seg)	4760,33 ^a ± 1170,18	4792,17 ^a ± 216,99	7111,10 ^a ± 2185,98	6905,40 ^a ± 289,32	5869,97 ^b ± 1086,26	6027,07 ^b ± 1046,53	6406,43 ^b ± 1784,43	

(1) médias seguidas de letras diferentes nas linhas diferentes estão significativamente pelo teste de Tukey (p< 0,05).

TABELA 25. Efeito da substituição parcial da gordura pelo amido de mandioca modificado B ou Paselli SA2 nos parâmetros de textura (TPA) dos bolos armazenados por 15 dias¹

Característica	Porcentagem de substituição de gordura							
	Amido de mandioca				Paselli SA2			
	0%	15%	30%	45%	15%	30%	45%	
Elasticidade (gf/seg)	-1,37 ^a ± 0,16	-1,27 ^a ± 0,07	-1,26 ^a ± 0,01	-1,34 ^a ± 0,23	-1,27 ^a ± 0,02	-1,26 ^a ± 0,02	-1,26 ^a ± 0,00	45%
Mastecabilidade (gf/seg)	-2749,21 ^a ± 299,24	-2792,26 ^a ± 236,43	-3059,06 ^a ± 442,42	-4478,81 ^c ± 528,69	-3075,27 ^a ± 463,70	-3274,10 ^{b,a} ± 261,55	-4174,81 ^{b,c} ± 194,51	
Comiosidade (gf/seg)	2042,09 ^b ± 429,64	2201,15 ^b ± 163,38	2417,68 ^b ± 375,61	3354,23 ^a ± 258,57	2425,13 ^b ± 409,20	2590,58 ^{b,a} ± 261,55	3313,30 ^a ± 149,27	
Fraturabilidade (gf/seg)	8995,63 ^a ± 3326,52	10038,33 ^a ± 535,98	10509,73 ^a ± 1327,67	12982,80 ^a ± 3831,46	10968,93 ^a ± 1861,05	11804,07 ^a ± 1521,76	14744,87 ^a ± 679,09	
Dureza (gf/seg)	7485,13 ^b ± 2609,10	8351,5 ^{b,a} ± 464,84	8840,10 ^{b,a} ± 1174,15	11091,2 ^{b,a} ± 2895,38	9181,63 ^{b,a} ± 1560,56	9850,37 ^{b,a} ± 1226,30	12365,67 ^a ± 541,47	

(1) médias seguidas de letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05).

V. CONCLUSÕES

O estudo dos efeitos da interação do tempo e da concentração de ácido na hidrólise do amido de mandioca nativo nas condições estabelecidas no Ensaio I permitiu concluir que ambas as variáveis foram significativas (ANOVA) nos valores de DE e nos demais parâmetros usados na avaliação dos hidrolisados. Os hidrolisados foram avaliados através do dextrose equivalente (DE), coloração na reação com iodo, teste de formação de gel, força do gel, termorreversibilidade, ponto de fusão, viscosidade de fluxo a 55°C e cor (L^*a^*b) e comparados com os dos substitutos de gordura comerciais, Paselli SA2 e N-lite B, através do teste de dunnett. Com base nestes resultados e na característica de formação de gel termorreversível foram selecionados os tratamentos 3 (1,5% HCl e 3 horas), 4 (3,0% HCl e 3 horas), 5 (3,0% HCl e 6 horas) e 7 (4,5% HCl e 3 horas).

No ensaio II foram otimizadas as condições de hidrólise do amido de mandioca nativo para a obtenção de hidrolisados com características similares à gordura, utilizando a metodologia de superfície de resposta. As condições de hidrólise que permitiram a *formação de gel termorreversível* foram utilizadas para selecionar faixas dos parâmetros avaliados: **DE** 2,26 a 4,28; **força** 35,4 a 94,0; **ponto de fusão** 55 a 73°C; **viscosidade da pasta a 55°C** 29 a 56cP; **grau de modificação** 26,32 a 68,18; **luminosidade** 71,20 a 76,60; **IAA** 2,08 a 2,35 e **ISA** 1,18 a 5,40. Foram identificadas três regiões otimizadas (temperatura vs. concentração de ácido, a tempo constante; temperatura vs. tempo, a concentração de ácido constante e terceira para concentração de ácido vs. tempo, a temperatura constante) através da sobreposição das linhas de contorno dos gráficos de superfície de resposta dos parâmetros dos hidrolisados. Nestas regiões foram selecionados os tratamentos A (3,5% HCl, 47°C/ 6 horas) e B e C (3,0% HCl, 47°C/7,5 horas) que mostraram efeitos similares nos amidos hidrolisados, segundo as análises complementares de microscopia ótica, difração de raio-X e viscosidade intrínseca.

Os parâmetros de qualidade avaliados nos bolos frescos (4 horas), quando a gordura da formulação foi substituída, nos níveis de 45 e 30%, por amido de mandioca modificado (tratamento B) e Paselli SA2, respectivamente, foram iguais aos do bolo padrão. Após 15 dias de armazenamento, os bolos com 30% de amido modificado B ou Paselli SA2 não diferiram do padrão, em todos os parâmetros de textura avaliados pelo texturômetro TA-XT2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. E. Staley Co. Anti-staling fat mimetic: Too good to be true? Prepared Foods, Chicago, v.160, n.9, p.133-134, aug. 1991.
- AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, Manfred Richter, Friedrich Schierbaum, Siegfried Augustat, Klaus-Dieter Knoch. Method of Producing starch hydrolysis products for use as a food additives. Int. Cl.2 C12D 13/02 U.S. 3,962,465, 27 aug. 1973; 8 june 1976 a. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN:76-12-L0371.
- AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, Manfred Richter, Friedrich Schierbaum, Siegfried Augustat, Klaus-Dieter Knoch. Method of prducing starch hydrolysis products for use as food additives. Int. Cl.2 C13K 1/06. 3,986,890, 4 fev. 1976; 19 oct. 1976 b. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN:77-04-L0371
- AKOH, C.C.; SWANSON, B.G. Carbohydrate polyesters as fat substitutes, New York: MarcelDekker, Inc., 1994.
- ALEXANDER R.J. Fat replacers based on starch. Cereals Foods World, St. Paul, v.40, n.5, p.366, 368, may. 1995.
- ALEXANDER R.J.; ZOBEL, H.F. Developments in carbohydrate chemistry. 2. ed. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists, 1994. 386p.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS-AACC. Approved Methods of the American Association of cereal Chemist. 9 ed. St. Paul 1995. V. 1, 2.
- AMERICAN MAIZE-PRODUCTS COMPANY, Susan L. Furesik, David J. Mauro, Edward DeBoer, Kenneth Yahl, Gregory Delgado. Method for making a reduced fat foodstuff. Int. Cl.5 A23L 1/09. US. 5,094,872, 19 jul. 1989; 1 jan. 1991. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN:92-07-60036.
- AMERICAN MAIZE-PRODUCTS COMPANY, Susan L. Furesik, David J. Mauro, Leonard Kornacki, Eugene J. Faron, Frances L. Turnak, Roger Owen. Method for making a reduced fat product. Int. Cl.5 A23C 1/307. 4,981,709, 21 nov. 1990; 10 mar. 1992. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN:92-07-60022.
- AMERICAN MAIZE-PRODUCTS COMPANY, Carol Stankus; David Mauru; Thomas treee. Shortening substitute. Int. Cl.6 A23L 1/0522;. 5,576,043, 7 jun. 1995; 19 nov. 1996. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN:97-09-N0056
- ANDERSON, R.A.; CONWAY, H.F.; PFEIFER, V.F. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. Cereal Science Today, Saint Paul, v.14, n.1, p.11-12, 1969.
- ANON. O regulatory clearance needed for...Nutrifat. Food Engineering. New York, v.60, n.11, p67-69, nov. 1988.

- ANTI-STALING fat mimetic: too good to be true. Prepared Foods, Chicago, v.160, n.9, p.133-134, 1991.
- ARMBRISTER, W.L.; SETSER, C.S. Sensory and physical properties of chocolate chip cookies made with vegetable shortening or fat replacers at 50 and 75% levels. Cereal Chemistry, St. Paul, v.71, n.4, p. 344-351, 1994.
- ARTEAGA, G.E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M.C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. Trends in Food Science and Technology, Cambridge, v.5, n.8, p.243-254, aug. 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS DIETÉTICOS. Compêndio de legislação sobre alimentos para fins especiais e outros alimentos. São Paulo, 1998.
- AVEBE, PASELLI BC. Foxhol, 1989. 6p.
- AVEBE, Productos derivados del almidón como reemplazantes de grasa. Barcelona, s.d.a 13p.
- AVEBE, maltodextrin. s.d. 2p
- AVEBE, PASELLI SA2: the provent fat replacer. Foxhol, s.d.c 16p
- BALAGOPALAN, C.; PADMAJA, G.; NANDA, S.K.; MORTHY . Cassava in food, feed and industry, Boca Raton: CRC Press, 1988. 205 p.
- BATH, D.E.; SHELKE, K.;HOSENEY, R.C. Fat replacers in high-ratio layer cakes. Cereal Foods World, St. Paul, v.37, n.7, p.495-496, 498-500, jul. 1992.
- BARKER, P.; CAUVIN, S. Fat and calorie-modified bakery products. International Food Ingredients, n.1/2, p.19-24, 1994
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Ed. da UNICAMP, 1995. 299p.
- BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. London: Chemistry and physics of baking. The Royal Society of Chemistry, 1987. 276 p.
- BELSHAW, R. F. Effects of modified starches. Cereal Foods World St. Paul, v.25, n.10, p. 648-649, 1980.
- BENION, E.B.; BAMFORD, G.S.T. The technology of cake making. Aylesbury:Leonard Hill, 1973. 390p.
- BERNE, S. Changing processing gears for low fat formulations. Prepared Foods, Chicago, v.166, n.3, p. 68-69, 1997.
- BEST, D. Getting more from less:The challenges of FATsubstitution. Prepared Foods, Chicago, v.190, n.6, p.72-73,75,77, May 1991.

- BILIADERIS, C.G.; GRANT, D.R.; VOSE, J.R. Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. Cereal Chemistry, v.58, n.6, p.481-566, 1981.
- BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. Canadian Journal Physiology Pharmacology, v. 69, p. 60-78, 1991.
- BLENDFORD, D.E. Reaching saturation point. Food Flavours, Ingredients, Packaging and processing, London, v.9, n.10, p.59,6,63, oct. 1987.
- BOATELLA, J.; CODONY, R.; RAFECAS, M. Estrategias para la substitución de grasas en los alimentos. Alimentaria, Madrid, v.27, n.9, p.27-31,1993.
- BOX, G.E.; DRAPER, N.R. E. Empirical model-building and response surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1987. 699p
- BRUHN, C.M.; COTTER, A.; DIAZ-KNAUF,; SUTHERLIN, J.; WEST, E.; WIGHTMAN, N.; WILLIAMSON, E.; YAFFE, M. Consumer attitudes and market potencial for foods using fat substitutes. Food Technology, Chicago, v.46, n.4, P. 81-86, april. 1992.
- BULÉON, A.; BIZOT, H.; DELAGE, M.M.; PONTOIRE, B. Comparasion of x-ray diffraction patterns and sorption properties of the hydrolyzed starches of potato, wrinkled and smooth pea, broad bean and wheat. Carbohydrate Polymers, Essex, v. 7, n.6, p.461-482, 1987.
- BULPIN, P.V.; CUTLER, A.N.; DEA, C.M. Thermally reversible gels from low DE maltodextrins. In: PHILLIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A. Gums and stabilisers for the food industry 2.: application of hydrocolloids. 5 ed. Oxford: Pergamon Press, 1984. P.475-484.
- BYRNE, M. Fat replacer in foods. Food Engineering International Radnor, v.17, n.4, p. 41-48, sept. 1992.
- CAI, W.; ATHANASSOULIAS, C.; DIOSADY, L.L. A high performance size exclusion chromatographic method for the analysis of the molecular weight distribution of starch. Acta Alimentaria, v.17, n.4, p.319-332, 1988.
- CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. Alimentos para fins especiais: dietéticos. 1. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1996. 400p.
- CANON, M.R.; FENSKE, M.R. Viscosity measurement. Industrial and Engineering Chemistry, v.10, n.6, p.297-301, 1938.
- CARBOHYDRATE ingredients. Their characteristics and applications. Food Technology, Chicago, v.45, n.30, p.171-174, Mar. 1991.

- CARIOCA, J.O.B.; ARORA, H.L.; PANNIR SELVAM, P.V.; TAVARES, F.C.A. KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J. Industrial utilisation of starch and its derived products in Brazil. Starch/Starke, Weinheim, v.48, n.9, p.3221-326, 1996.
- CARNATION COMPANY, Kari E. O. Bos. Gravy or sauce mix. Int. Cl.3 A23L 1/195 U.S. 4,415,599, 13 may. 1982; 15 nov. 1983. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN: 84-08-60620
- CIACCO, C.F.; D'APPOLONIA, B.L.; Characterization of starches from various tubers and their use in bread-baking. Cereal Chemistry, St. Paul, v. 54, n.5, p. 1096-1107, 1976.
- CLARK, D. Fat replacers and fat substitutes. Food Technology, Chicago, v.48, n.12, p.86, december. 1994.
- CONTINENTAL BAKING COMPANY, John A. Hirschey, Lynn F. Ragan. Aerated reduced-fat creme and process of making. Int. Cl.5 A23G 3/00. U.S. 5,154,942, 11 apr. 1991; 13 oct. 1992. Food Science and Technology Abstracts. AN:93-03-M0118.
- DEA, I.C.M. Market trends in food ingredients. Food Technology in new zealand, Auckland, v.27, n.8, p.7,37,39,40, aug. 1992.
- DONOVAN, J.W.; BERKELEY, J.M. Multiple phase transitions of starches and Nágeli amyloextrins. Starch/Stärke, Weinheim, v.32, n.6, p.190-194, 1980
- DUXBURY, D.D. Fat replacers find their niche. Food Processing, Essex, v.53, n.4, p. 50-54, april, 1992.
- _____. New fat replacers sourced from GRAS ingredients. Food Processing, Essex, v.52, n.9, p. 86-90, 1991.
- _____. 'Super' stabilizer versatile as fat replacer. Food Processing, Essex, v.53, n.5, p.39-40,42, 1992
- DZIEZAK, J.D. Fats, oils and fat substitutes. Food Technology, Chicago, v.43, n.7, p. 66-74, jul. 1989.
- EUROPE'S fat free fixes. Prepared Foods, Chicago, v.160, n.11, p. 77-78, oct. 1991.
- FAT substitutes: Finding method in the madness. Prepared Foods, Chicago, v.162, n.13, p.21-24,26-31, december, 1992.
- FIGUEIREDO, I. JR. Açúcar e gordura: Substitutos à altura. Engenharia de Alimentos, São Paulo, v.2, n.14, p.18-23, julio. 1997.
- FOOD starch technology. New Jersey, (National Starch and Chemical Company), s.d. 13p.

- FRANCO, C.M.L. Estudo da suscetibilidade do grânulo de amido "in natura" ao ataque enzimático Campinas, 1986. 98p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FRANCO, C.M.L. Contribuição ao estudo da estrutura do granulo de amido de milho: tratamento termico, hidrolise enzimatica e permeação em gel. Campinas, 1993. 137p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F. Factors that affect the enzymatic degradation of natural starch granules- effect of the size of the granules. Starch/Stärke, Weinheim, v.44, n.11, p.:422-426, 1992.
- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLE, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F., Starch: Chemistry and Technology; London, Academic Press Inc., 1984. Cap 7, p.183 -247; 2ª ed.
- FRYE, A. M.; SETSER, C. S. Optimizing texture of reduced-calorie yellow layer cakes. Cereal Chemistry, St. Paul, v.69, n.3, p. 338-343, may-june. 1991.
- GALLANT, D.J.;BEWA, H.; BUY, Q.H.; BOUCHET, B.; SZYLIT, O.; SEALY, L. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.34, n.8, p.255-262, 1982
- GENERAL FOODS CORPORATION, Joseph M. Rispoli, Jatinder P. Sabhlok, Allen S. Ho, Bryan G. Scherer, Carmine Juliano. Oil replacement composition. Int. Cl.3 A 23D 3/00. U.S. 4,308,294, 20 jun. 1980; 29 dec. 1981. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. [on line]. Available: <http://patent.womplex.ibm.com/>. 21 de maio de 1988.
- GIESE, J. Fats and fat replacers: Balancing the health benefits. Food Technology, Chicago, v.50, n.9, p.76-78, september. 1996.
- GILLAT, P. N.; LEE, S. M. Changes in dietary energy with novel proteins and fats. Proceedings of the Nutrition Society, Cambridge, v.50, n.2, p.391-397, 1991.
- GILLIS, A. Fat substituttes create new issues. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.65, n.11, p.1708-1712, nov. 1988.
- GLIKSMAN, M. Hidrocolloids and the search for the " Oil Grail " Food Technology, Chicago, v.45, n.10, p. 96-103, oct. 1991.
- GRACE, M.R. Cassava processing. 3 ed. Rome: Food and Agriculture Organization of The United Nations, 1977. 155p.
- GRAEFE, V.G.; TEGGE, G. Wörterbuch „stärke". Starch/Stärke. Weinheim, v.35, n.7, p.243-245, 1983.

- GRAIN PROCESSING CORPORATION, Alpha L. Morehouse, Charles J. Lewis. Low fat spread. Int. CI.3 A23D 3/00. U.S. 4,536,408, 12 sep. 1983; 20 aug. 1985. Food Science and Technology Abstracts. AN:86-06-N0057.
- GRAIN PROCESSING CORPORATION. Uses multiply for economical maltodextrins. Prepared Foods, Chicago, V.161, N.3, p. 79, March, 1992.
- GRAIN PROCESSING CORPORATION, MALTRIN: Maltodextrins and Corn Syrup Solids For Food Formulations. Muscatine, 1993, 20p.
- HASSEL, C.A. Nutritional implications of fat substitutes. Cereal Foods World, St. Paul, v.38, n.3, p.142-144, march. 1993.
- HARRIS, D.W.; DAY, G.A. Structure versus functional relationships of a new starch based fat replacer. Starch/Stärke, Weinheim, v.45, n.7, p.:221-226, 1993.
- HAUMANN, B.F. Here's a list of who's producing what. Food Technology, Chicago, v.3, n.12, p.1284-1287, dec. 1992.
- HEITMANN, T.; MERSMANN, A. Determination of the intrinsic viscosity of native potato starch solutions. Starch/Stärke, Weinheim, v.47, n.11, p.426-429, november. 1995.
- _____. Getting the fat out.Reserchers seek substitutes for full-fat. Journal of American Oil Chemists's Society, Champaign, v.63, n.3, p. 276-288, march. 1986.
- HENIKA, R.G. Simple and effective system for use with response surface methodology. Cereal Science Today, v.17, n.10, p.309, 1972.
- HEWITT, L. The low fat no fat boom. Food Manufacture, London, v.68, n.3, p.23-24, Mar. 1993.
- HOOD, L.F.; MERCIER, C. Molecular structure of unmodified and chemically modified manioc starches. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.61, p.53-66, 1978.
- HOSENEY, R.C.; ZELEZNAK, K.J.; MANHATTEN, D.A. Anote na the gelatinization of starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.38, n.12, p.407-409, 1986.
- HOW to choose; A professional's guide to food starches. New Jersey, (National Starch and Chemical Company), 1993, 8p.
- HUDNALL, M.J.; CONNOR, S.L.; CONNOR, W.E. Position of the american association: fat replacement. Journal of the American Dietetics Association, Chicago, v.91, n.10, p.1285-1288, oct. 1991.
- INGLETT, G.E.; GRISAMORE, SB. Maltodextrin fat substitute lowers cholesterol. Food Technology, Chicago, v.45, n.6, p.104, june. 1991.
- INSTANT Stellar fat replacer. Decatur: (A.E. Staley Manufacturing Company), 1992. 6p.

- JACKEL, S.J. Starches, gums and surfactants key ingredients for new product development the 1990's. Cereal Foods World, St. Paul, v.36, n.12, p.1028-1029, dec. 1991.
- JACOBS, H.; EERLINGEN, W.; CLAUWAERT, W.; DELCOUR, J.A. Influence of annealing on the pasting properties of starch from varying botanical sources. Cereal Chemistry, v.72, n.5, p.480-487, 1995.
- JANE, J.L. Preparation and food applications of physically modified starches. Trends in Food's Science & Technology, Cambridge, v.3, n.6, p.145-148, jun. 1992.
- JANE, J.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; IA, A.; ZOBEL, H.; IL, D.; ROBYT, J.F. Anthology of starch granule morfology by scanning electron microscopy. Starch/Stärke, Weinheim, v.46, n.4, p.121-129, 1994
- KAMER, J.H.V.; VAN GINKEL, L.I. Rapid determination of crude fiber in cereals. Cereal Chemistry, St. Paul, v.29, n.4, p.239-251, 1952.
- KAPPER, FS.; GRUPPEN, H. Replace oil and fat with potato - based ingredient. Food Technology, Chicago, v. 41, n.3, p.112-113, march. 1987.
- KAWABATA, A.; TAKASE, N.; MIYOSHI, E.; SAWAYAMA, S.; KIMURA, T.; KUDO, K. Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat/moisture-treated starch granules. Starch/Stärke, Weinheim, v.46, n.12, p.463-469, 1994.
- KAZIER, H.; DYER, B. Reduced-fat pastry margarine for laminated dough in puff, danish, and croissant applications. Cereals Foods World, Lisle, v.40, n.5, p.363-365, may. 1995.
- KHURRI, A.I.; CORNELL, J.A. Response surfaces designs and analyses. Ed. Marcel Dekker, Linc., 1987. 405p.
- KERR, R.W. Chemistry and industry of starch. 2 ed. New York: Academic Press Inc. 1950. 719 p.
- KIM, Y. S.; WIESENBORN, D. P.; GRANT, L. A. Pasting and termal properties of potato and bean starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.49, n.3, p.97-102, march. 1997.
- KOMIYA, T.; NARA, S. Changes in cristallinity and gelatinization phenomena of potato starch by acid treatment. Starch/Stärke, Weinheim, v.38, n.1, p.9-13, 1986.
- KOMIYA, T.; YAMADA, T.; NARA, S. Crystallinity of acid treated corn starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.39, n.9, p.308-311, 1987.
- LACHMANN, A. Starches and syrups. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1970. 275p.
- LAI, H.M.; SCHMIDT, S.J.; CHIOU, R.G.; SLOWINSKI, L.A.; DAY, G.A. Mobility of water in a starch-based fat replacer by 17O NMR spectroscopy. Journal of Foods Science, Chicago, v.588, n.5, 1993.

- LaBARGE, R.G. The search for a low caloric oil. Food Technology, Chicago, v.42, n.1, p. 84-90, 1988.
- LEACH, H.W. Determination of intrinsic viscosity of starch. Cereal Chemistry, St. Paul, v.40, n.6, p.593-600, nov. 1963.
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.I. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chemistry, St. Paul, v.36, n.6, p.534-544, 1959.
- LEELAVATHI, K.; INDRANI, D.; SIDHU, J.S. Amylograph pasting behaviour of cereal and tuber starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.39, n.11, p.378-381, 1987.
- Les succédanés des matières grasses. Revue Laitière Française, Paris, v.40, n.503, Jan. 1991.
- LORENZ, K.; COLLINS, F.; KULP, K. Physico-chemical properties of defatted heat-moisture treated starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.35, n.4, p.123-129, 1983.
- LORENZ, K.; COLLINS, F. The starch of the fababean (*Vicia faba*). Comparasion with wheat and corn starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.31, n.6, p.181-184, 1979.
- LUCCA, P.A.; TEPPER, B.J. Fat replacers and the functionality of fat foods. Trends in Food Science & Technology, Cambridge, v.5, n.1, p.12-19, jan. 1994
- MA, WU-PO & ROBYT, J.F. Preparation and characterization of solubles starch having different molecular sizes and composition by acid hidrolisis in different alcohols. Carbohydrate Research, v.166, n.2, p.283-297, 1987
- MANGIERE, R.J.; DWYER, C.J.; BRESSLER, M. A. Dry powder for glazing. Int. Cl. 99/1 U.S. 3,769,027, 11 mar. 1971; 30 oct. 1973. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN: 74-03-T0126
- MANIÑGAT, C.C.; JULIANO, B.O. Properties of lintnerized starch granules from rices differing in amylose content and gelatinization temperature. Starch/Stärke, Weinheim, v.31, n.1, p.5-10, 1979.
- MANNERS, D.J. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. Carbohydrate Polymers, Essex, v.11, p.87-112, 1989.
- MATZ, S. A. Bakery. Tecnology and Engineering. Westport: The Avi Publishing Company, Inc. 1960. 669p.
- McCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectine in potato starch. Journal of The American Chemistry Society, v.65, n.6, p.1154-1159, 1943.

- McPHERSON, A.E.; SEIB, P.A. Preparation and properties of wheat and corn starch maltodextrins with a low dextrose equivalent. Cereal Chemistry, St. Paul, v. 74, n.4, p.424-430, 1997.
- MIT fettersatzstoffen neue produkte entwickeln; leichte feinkost. v.25, n.30, 1993
- MORAN, D.P.J.; RAJAH, K.K Fats in foods products. 1 ed. London: Blackie Academic & Professional. 1994. 415 p.
- MORRISON, R. Potential markets. Food Technology, Chicago, v. 3, n.12, p.1270 - 1287, dec. 1992.
- MULSSUMAN, W.C. & WAGONER, J.A. Electron microscopy of unmodified and acid-modified corn starch. Cereal Chemistry, St. Paul, v.45, n.2, p.162-171, 1968.
- NARA, S.; MORI, A.; KOMIYA, T. Study on relative cristallinity of moist potato starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.30, n.4, p.111-114, april. 1978
- NATIONAL'S new fat replacers tailored for individual applications. National Starch and Chemical Company, 4 p., Feb. 1992.
- NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, Julianne M. Lenchin, Paolo C. Trubiano, Stella Hoffman. Converted starches for use as a fat-or oil-replacement in foodstuffs. Int. Cl.3 A23L 11/195. U.S. 4,510,166, 19 jan. 1984; 9 apr. 1985. AN:85-11-60035.
- NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION. Norman L. Lacourse, James P. Zallie. Starch-based jelly gum confections. Int. Cl.4 A23G 3/00. U.S. 4,726,957, 26 FEB., 1987; 23 feb. 1988. AN: 88-09-V0080
- NATIONAL STARCH AND CHEMICAL COMPANY, N-FLATE. 1992a, 2p.
- NATIONAL STARCH AND CHEMICAL COMPANY, N-LITE B. Bridgewater. 1992b, 2p.
- NATIONAL STARCH AND CHEMICAL COMPANY, N-LITE-B. New Jersey. s.d, 1p
- NEVILLE, N. E.; SETSER, C. S. Textural optimization of reduced-calorie layer cakes using response surface methodology. Cereal Foods World, Chicago, v.31, n.10, p.744-749, october. 1986.
- NEWPORT SCIENTIFIC. Operation manual for the series 3: Rapid Visco Analyzer using thermocline for windows. Warriewood, 1995. 92p. (Catalogo)
- NO one fat replacer does it all. That's why national is introducing six.. New Jersey. (National Starch and Chemical Company), s.d., 13p.
- NONAKA, H. H. Plant carbohydrate-derived products as fat replacers and calorie reducers. Cereal Foods World, St. Paul, v.42, n.5, p.376-378, may. 1997.

- O REGULATORY clearance needed for...Nutrifat. Food Engineering, New York, v.60, n.11, p.67-69, nov. 1988.
- OSUNSAMI, A.T.; AKINGBALA, J.O.; OGUNTIMEIN, G.B. Effect of storage on starch content and modification of cassava starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.41, n.2, p.54-57, 1989.
- OUT with fat, in with flavor with dried dairy ingredient. Prepared Foods, Chicago, p. 94, 1990.
- PASCAL, G. Les substituts de matières grasses. Cahiers de Nutrition et de Dietetique, Paris, v.27, n.3, p.179-184, 1992.
- PLATA, M. S. V. O. Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca. Campinas, 1991. 135p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- PLUG, H.; HARING, P. The role of ingredient - flavour interactions in the development of fat free foods. Trends in Food Science & Technology, Cambridge, v.4, n.50, p.150-152, May. 1993.
- Product portfolio. Cereal Foods World, St. Paul, v.40, n.5, p.375-383, may. 1995.
- PSZCZOLA, D. Six fat mimetics developed for specific food applications. Food Technology, Chicago, v.46, n.4, p.110-111, 1992.
- _____. Carbohydrate - based ingredient performs like fat for use in a variety of food applications. Food Technology, Chicago, v.45, n.8, p.262-276, aug. 1991.
- _____. Rice-derived ingredient produces fatty texture and mouthfeel for use in low-fat applications. Food Technology, Chicago, v.45, n.8, p.264-265, aug. 1991.
- _____. Oat-bran-based ingredient blend replaces fat in ground beef and pork sausage. Food Technology, Chicago, V.45, N.11, p. 60-66, nov. 1991.
- PYLER, E.J. Baking Science & Technology. 3 ed. Sosland Publishing Company, Kansas, 1988.
- QUEST for fat substitutes taking many routes. Food Technology, Chicago, v.2, n.2, p.115, 118-119, Feb. 1991.
- RADLEY, J.A. Industrial uses of starch and its derivatives. London: Applied Science Publishers Ltd, 1976a. 276 p.
- RADLEY, J.A. Starch production technology, London: Applied Science Publishers Ltd, 1976b. 587p.

- RADLEY, J.A. Examination and analysis of starch and starch products, London: Applied Science publishers Ltd, 1976c. 220p.
- RADLEY, J.A. Starch and its derivatives, 4. ed. London: Chapman and Hall Ltd, 1968. 558p.
- RAJA, K.C.M.; ABRAHAM, E.; MATHEW, A.G. Technical note: Effect of defatting on amylose contents, viscosity characteristics and organoleptic quality of cassava (*Manihot-esculenta* Crantz). Journal Food Technology, London, v.17, n.6, 761-765, 1982.
- RAJA, K.C.M. Modified properties of lintnerized cassava and maize starches. Carbohydrate Polymers, Essex, v. 24, n.2, p.85-90, 1994.
- RALOFF, J. Beyond oat bran. Food Technology, Chicago, v.45, n.8, p. 62, 64-66, Aug. 1991.
- RANHOTRA, G.S.; GELROTH, J.A.; GLASER, B.K. Proximate analysis of fat and calorie-modified bakery products. Cereal Foods World, St Paul, v.37, n.11, p. 824-831, Nov. 1992.
- RANKIN, J.C.; HOLZAPFEL, M.M.; RUSSELL, C.R. RIST, C.E. Acid modified wheat flours. Die Stärke, Weinheim, v.24, n.6, p.187-191, 1972.
- ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, v.51, n.3, p.389-406, May-Jun 1974.
- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T.; ESPINDOLA, A.M.C.; JOCHIMEK, M.R. Structure of starch granules. Die Stärke, Weinheim, v.26, n.2, p.50-56, Jahrg. 1974.
- ROSENTHAL, F.R.T.; MELLO, A.P.; PELEGRINO, S.L.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca. 2- estudo de estrutura, em variedades de minas gerais. Revista Brasileira de Tecnologia, v.4, 1973.
- ROHWER, R.G. & KLEM, B. Acid modified starch: production and uses. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.M.; PASCHALL, E.F. Starch, Chemistry and Technology. 2 ed. London: Academic Press Inc. 1984. Cap. 17, p. 529-541
- SAHAI, D.; JACKSON, D.S. Structural and chemical properties of native corn starch granules. Starch/Stärke, Weinheim, v.48, n.7/8, p.249-255, July/august. 1996.
- SANCHEZ, C.; KLOPFENSTEIN, C.F.; WALKER, C.E. Use of carbohydrate-based fat substitutes and emulsifying agents in reduced-fat shortbread cookies. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, v.72, n.1, p. 25-29, 1995.
- SANDER, P.A. Special session abstracts: new products and technologies. Food Technology, Chicago, v.46, n.6, p. 152, June 1992.

- SCHIRLE-KELLER, J.P.; CHANG, H.H.; REINECCIUS, G.A. Interaction of flavor compounds with microparticulated proteins. Journal of Food Science, Chicago, v.57, n.6, p.1448-1451, 1992.
- SCHIRLE-KELLER, J.P.; REINECCIUS, G.A.; HATCHWELL, L.C. Flavor interactions with fat replacers: effect of oil level. Journal of Food Science, Chicago, v.59, n.4, 1994.
- SETSER, C.S.; RACETTE, W.L. Macromolecule replacers in food products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Boca Raton, v. 32, n.3, p.275-297, October 1992.
- SCHIERBAUM, F.; RADOSTA, S.; VORWERG, W.; YURIEV, V.P.; BRAUDO, E.E.; GERMAN, M.L. Formation of thermally reversible maltodextrin gels as revealed by low resolution H-NMR. Carbohydrate Polymers, Essex, v.18, n.3, p.155-163, Julho 1992.
- SHUKLA, T.P. Problems in fat-free and sugarless baking. Cereal Foods World, St. Paul, v.40, n.3, p.159-160, March 1995.
- SIMPLY starch, Food Manufacture, London, v.68, n.9, p. 51-56, sept. 1993.
- SINGHAL, A.K.; GUPTA, A.K.; KULKARNI, P.R. Low calorie fat substitutes. Trends in Food Science & Technology, Cambridge, v.2, n.10, p. 241-244, 1991.
- SINHG, V.; ALI, Z. Comparative acid modification of various starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.38, n.11, p.402-405, 1987.
- SMITH, P.S.; BELL H. New starches for food applications. Cereal Foods World, St. Paul, v.31, n.10, p.724-726, Oct. 1986.
- SOBCZYNSKA, D.; SETZER, C.S. Replacement of shortening by maltodextrin-emulsifier combinations in chocolate layer cakes. Cereal Foods World, St. Paul, v.36, n.12, p.1017-1026, Dec. 1991.
- SREENATH, H.K.; BeMILLER, J. Effect of pullulanase and α -amylase on hydrolysis of waxy corn starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.42, n.12, p.482-486, 1990.
- STA-SLIM starches. technical data. Decatur: A.E. Staley Manufacturing Company, 1992. 5p.
- 'STELLAR's news in fat substitutes. Food Engineering International, Radnor, v.63, n.8, p. 18, aug. 1991.
- SHUKLA, T.P. Problems in fat-free and sugarless baking. Food Technology, Chicago, v.40, n.3, p. 159-160, march. 1995.
- SOMOGY, N. A new reagent for the determination of sugars. Journal Biological Chemistry, v.160, p.61-68, 1945.
- SRIVASTAVA, H.C.; HARSHE, S.N.; GHARIA, M.M.; MUDIA, G.P. Physicochemical studies on some starches. Die Stärke, Weinheim, v.22, n.5, p.162-166, 1970.

- SUMMERKAMP,B.; HESSER,M. Fat substitute up date Food Technology, Chicago, v.44, n.3, p.92-97, march. 1990.
- SWINKELS, J.J.M. Sources of starch, it's chemistry and physics. In: VAN BEYNUM, G.M.A. & ROELS, I.A, Starch Conversion Technology. New York:Marcel Dekker Inc., 1985a. cpa.2, p.15-46.
- SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.37, n.1, p.1-5, 1985b.
- SWINTEK, R.J. New fat replacer-creme of crop. Food Processing, Essex, v.52, n.8, p.48-50, Aug. 1991.
- TALBURT, W.F.; SMITH, O Potato Processing. 1 ed. Westport: The Avi Publishing Company, Inc. 1967. 588 p.
- THE PILLSBURY COMPANY, Patricia W. Hahn. Low-fat cereal-grain food composition. Int. Cl.5 A23L 1/10. U.S. 5,262,187, 22 jul. 1992; 16 nov. 1993. Food Science and Technology Abstract. AN: 94-04- M0091
- THOMAS FOOD INDUSTRY REGISTER. Product portfolio. Cereal Foods World, St. Paul, v.42, n.5, p.397-405, may. 1997.
- THOMAS J. LIPTON Co, Roland Bauer, Jo Ann Cuccurullo, Philip E. Dazo, Daniel J. Kochakji, Steven M. Rikon, Richard E. Rubow. Fat mimetic containing salad dressing and porcess therefor, Int. Cl.5 A23L 001/0522, 7 oct. 1992; 15 fev. 1994. Food Science and Technology Abstracts. Shinfield. AN: 94-04 M0091
- TRIMCHOICE. Creative foods with Staley ingredients. Decatur: A.E. Staley Manufacturing Company, 1993. 4p.
- TROUTT, E.S. Characteristics of low-fat ground beef containing texture-modifying ingredients. Journal of Food Science, Chicago, v.57, n.1, p.19-24, 1992.
- TRUBELL, O.R. Occurence and varieties of starch. In: KERR, R. Chemistry and Industry of Starch. New York: Academic press Inc. Publishers. 1944. P. 1-9
- URIYAPONGSON, J.; RAYAS-DUARTE, P. Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes. Cereal Chemistry, St. Paul, v.71, n.6, p.571-577, november-december. 1994.
- USDA's oatrim replacers fat in many food products. Food Technology, Chicago, v.44, n.10, p.100, oct. 1990.
- VAN BEYNUM, G.M.A.; ROELS, J.A. Starch conversion technology, New York: Marcel Dekker, Inc. 1985. 362.

- VANDERVEEN, J.E.; GLINSMANN, W.H. Fat substitutes: a regulatory perspective. Annu. Rev. nutr., California, v.12, p. 473-487, 1992.
- WALTER, T. Staerkederivate als fettersatzstoffe in kalorienreduzierten lebensmitteln. Getereide, Mehl und Brot, v. 46, n.2, p. 47-51. 1992
- WARD, F. M. Hydrocolloid system as fat mimetic in bakery products: Icings, glazes and fillings. Cereal Foods World, St. Paul, v.42, n.5, p.386-390, may. 1997.
- WARING, S. Shortening replacement in cakes. Food Technology, Chicago, p. 114-117. 1988.
- WASZCZYNSKYJ, N.; RAO, S.C.; DA SILVA, R.S.F. Extraction of proteins from wheat bran: Application of carbohydrases. Cereal Chemistry, St. Paul, v. 58, n.4, p.264-266, 1981.
- WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. 1 ed. New York: Editora Academic Press Inc.. 1967. 732 p.
- WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.M.; PASCHALL, E.F. Starch, Chemistry and Technology. 2 ed. London: Academic Press Inc.. 1984. 718p. volumes 1 e 2
- WHITE, J.L.; MCARTHUR, R.; TOPPING, D.; NESTEL, P.; FRACP. MD. Oat bran lowers plasma cholesterol levels in mildly hypercholesterolemic men. Journal of the American Dietetic Association, Chicago, v.92, n.4, p. 446-449, april. 1992.
- WILD, D.L.; BLANSHARD, J.M.V. The relationship of the crystal structure of amylose polymorphs to the structure of the starch granule. Carbohydrate Polymers, Essex, v.6, n.2, p.121-143, 1986.
- WILLIAMS, P.C.; KUZINA, F.D.; HLYNKA, I. A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. Cereal Chemistry, St. Paul, v. 47, n.4, p.411-420, 1970.
- WURZBURG, O.B. Modified starch: Properties and uses, 4. ed. Boca Raton: CRC PRESS, 1989. 277P.
- YACKEL, W.C.; COX, C. Application of starch-based fat replacers. Food Technology, Chicago, v. 46, n. 6, p. 146-148, june 1992.
- ZOBEL, H.F. Starch crystal transformations and their industrial importance. Starch/Stärke, Weinheim, v.40, n.1, p.1-7, 1988a.
- ZOBEL, H.F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. Starch/Stärke, Weinheim, v.40, n.2, p.44 - 50, 1988b.

ANEXOS

ANEXO 1. Análises de variância (ANOVAS) do Equivalente de Dextrose (DE) - Ensaio I

ANEXO 1A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no DE

Fonte	SQ	GL	QM	F	P
Tratamentos					
Tempo	226,417011	2	113,208506	116,06	0,0001
Concentração	645,292744	2	322,646372	330,78	0,0001
Tempo x concentração	96,715422	4	24,178856	24,79	0,0001
Resíduo	8,778800	9	0,975422		
Total	977,203978	17			

ANEXO 1A. ANOVA DE - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	8	968,425178	121,053147	124,10	0,0001
Resíduo	9	8,778800	0,975422		
Total	17	977,203978			

ANEXO 2. Análises de variância (ANOVAS) da força do gel - Ensaio I

ANEXO 2A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido na força do gel

Fonte	SQ	GL	QM	F	P
Tratamentos					
Tempo	3789,6172	2	1894,8086	132,36	0,0001
Concentração	12136,8067	2	6068,4033	423,91	0,0001
Tempo x concentração	1909,4844	4	477,3711	33,35	0,0001
Resíduo	257,6767	18	14,3154		
Total	18093,5850	26			

ANEXO 2B. ANOVA da força do gel - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	17895,12908333	1988,34767593	153,82	0.0001
Resíduo	20	258,53666667	12,92683333		
Total	29	18153,66575000			

ANEXO 2C. ANOVA da força do gel - Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	34993,72508333	3888,19167593	279,33	0.0001
Resíduo	20	278,39666667	13,91983333		
Total	29	35272,12175000			

ANEXO 3. Análises de variância (ANOVAS) do ponto de fusão - Ensaio I

ANEXO 3A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no ponto de fusão

Fonte	SQ	GL	QM	F	P
Tratamentos					
Tempo	1287,24074	2	643,62037	234,83	0,0001
Concentração	3770,01852	2	1885,00926	687,77	0,0001
Tempo x concentração	169,03704	4	42,25926	15,42	0,0001
Resíduo	49,33333	18	2,74074		
Total	5275,62963	26			

ANEXO 3B. ANOVA do ponto de fusão - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	5247,40833333	583,04537037	154,79	0,0001
Resíduo	20	75,33333333	3,76666667		
Total	29	5322,74166667			

ANEXO 3C. ANOVA do ponto de fusão - Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	7224,40833333	802,71203704	280,02	0,0001
Resíduo	20	57,33333333	2,86666667		
Total	29	7281,74166667			

ANEXO 4. Análises de variância (ANOVAS) da viscosidade de fluxo Ensaio I

ANEXO 4A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido na viscosidade de fluxo a 55°C

Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Tratamentos					
Tempo	1084,71181	2	542,3559	62,35	0,0001
Concentração	3278,83681	2	1639,4184	188,48	0,0001
Tempo x concentração	1462,77431	3	487,59144	56,06	0,0001
Resíduo	139,167	16	8,69792		
Total	5965,48958	23			

ANEXO 4B. ANOVA da viscosidade de fluxo a55°C- Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	8	5846,18518519	730,77314815	90,30	0,0001
Resíduo	18	145,66666667	8,09259259		
Total	26	5991,85185185			

ANEXO 4C. ANOVA da viscosidade de fluxo - Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	8	5887,01851852	735,87731481	93,83	0,0001
Resíduo	18	141,16666667	7,84259259		
Total	26	6028,18518519			

ANEXO 5. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor L - Ensaio I

ANEXO 5A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro de cor L

Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Tratamentos					
Tempo	85,638422	2	42,819211	15,95	0,0001
Concentração	78,649156	2	39,324578	14,65	0,0002
Tempo x concentração	686,25416	4	171,563539	63,91	0,0001
Resíduo	48,322333	18	2,684574		
Total	898,864067	26			

ANEXO 5B. ANOVA de L- Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	1207,06494667	134,11832741	55,27	0,0001
Resíduo	20	48,53373333	2,42668667		
Total	29	1255,59868000			

ANEXO 5C. ANOVA da viscosidade de fluxo a55⁰C- Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	2584,86206667	287,20689630	118,37	0,0001
Resíduo	20	48,52720000	2,42636000		
Total	29	2633,38926667			

ANEXO 6. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor *a - Ensaio I

ANEXO 6A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro *a

Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Tratamentos					
Tempo	4,7376519	2	2,3688259	312,14	0,0001
Concentração	16,3386074	2	8,1693037	1076,48	0,0001
Tempo x concentração	0,7796370	4	0,1949093	25,68	0,0001
Resíduo	0,1366000	18	0,0075889		
Total	21,9924963	26			

ANEXO 6B. ANOVA do parâmetro *a - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	24,29074667	2,69897185	391,16	0,0001
Resíduo	20	0,13800000	0,00690000		
Total	29	24,42874667			

ANEXO 6C. ANOVA do parâmetro *a - Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	21,97080333	2,44120037	341,27	0,0001
Resíduo	20	0,14306667	0,00715333		
Total	29	22,11387000			

ANEXO 7. Análises de variância (ANOVAS) do parâmetro de cor *b - Ensaio I

ANEXO 7A. ANOVA do efeito do tempo e da concentração de ácido no parâmetro *b

Fonte	SQ	GL	QM	F	p
Tratamentos					
Tempo	33,405274	2	16,702637	70,98	0,0001
Concentração	104,773252	2	52,386626	222,62	0,0001
Tempo x concentração	81,738148	4	20,434537	86,84	0,0001
Resíduo	4,235667	18	0,235315		
Total	224,152341	26			

ANEXO 7B. ANOVA do parâmetro *b - Teste de dunnett com relação ao Paselli SA2

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	352,91760000	39,21306667	184,50	0,0001
Resíduo	20	4,25066667	0,21253333		
Total	29	357,16826667			

ANEXO 7C. ANOVA do parâmetro *b - Teste de dunnett com relação ao N-lite B

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	9	235,97188000	26,21909778	123,78	0,0001
Resíduo	20	4,23626667	0,21181333		
Total	29	240,20814667			

ANEXO 8. ANOVA do Equivalente de Dextrose (DE) - Ensaio II

Média das respostas	3,044737
Desvio padrão	0,783045
R ²	0,9445
Coefficiente de variação	25,7180

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	71,216067	0,7160	38,715	0,0000
Quadrático	3	6,320674	0,0635	3,436	0,0655
Interação	3	16,410900	0,1650	8,921	0,0046
Total da regressão	9	93,947640	0,9445	17,024	0,0001

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	5,482753	1,096551	122,9	0,0002
Erro puro	4	0,035680	0,008920		
Total do erro	9	5,518433	0,613159		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	2,371766	1	0,349775	6,781	0,0001
x ₁	1,074047	1	0,211880	5,069	0,0007
x ₂	1,324414	1	0,211880	6,251	0,0001
x ₃	1,5118347	1	0,211932	7,164	0,0001
x ₁ ²	0,083357	1	0,211896	0,393	0,7032
x ₂ ²	0,177026	1	0,211896	0,835	0,4251
x ₃ ²	0,675897	1	0,212102	3,187	0,0111
x ₁ *x ₂	0,717500	1	0,276848	2,592	0,0291
x ₁ *x ₃	0,732500	1	0,276848	2,646	0,0267
x ₂ *x ₃	1,000000	1	0,276848	3,612	0,0056

ANOVA modificada

Regressão	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado-95%}
Linear	3	23,7387	21,6485	5,41
Quadrática	3	2,1069	1,9214	5,41
Interação	3	5,4703	4,9886	5,41
Total da regressão	9	10,4386	9,5195*	4,77
Falta de ajuste	5	2,7414		

Resumo do GLM

Variável	Par. Estimado	T para H0:Par=0	Pr>T	Erro padrão
b	2,583187904	11,73	0,0001	0,22027976
x ₁	1,074046979	5,38	0,0002	0,19973849
x ₂	1,324414376	6,63	0,0001	0,19973849
x ₃	1,518609122	7,60	0,0001	0,19973849
x ₃ ²	0,642061106	3,28	0,0074	0,19596316
x ₁ x ₂	0,717500000	2,75	0,0189	0,26098423
x ₁ x ₃	0,732500000	2,81	0,0171	0,26098423
x ₂ x ₃	1,000000000	3,83	0,0028	0,26098423

R² do modelo ajustado=0,939739

ANEXO 9. ANOVA da força dos hidrolisados - Ensaio II

Média das respostas	148,778947
Desvio padrão	59,510140
R ²	0,9139
Coefficiente de variação	39,9990

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	283728	0,7662	26,705	0,0001
Quadrático	3	46048	0,1243	4,334	0,0377
Interação	3	8674,585000	0,0234	0,816	0,5165
Total da regressão	9	338450	0,9139	10,619	0,0008

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	31457	6291,482180	60,539	0,0007
Erro puro	4	415,700000	103,925000		
Total do erro	9	31873	3541,456767		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	85,138338	1	26,582299	3,203	0,0108
x ₁	-91,583723	1	16,102506	-5,688	0,0003
x ₂	-82,404010	1	16,102506	-5,117	0,0006
x ₃	-74,819995	1	16,106482	-4,645	0,0012
x ₁ ²	54,758036	1	16,103772	3,400	0,0079
x ₂ ²	26,834198	1	16,103772	1,666	0,1300
x ₃ ²	6,952649	1	16,119439	0,431	0,6764
x ₁ *x ₂	22,000000	1	21,040012	1,046	0,3230
x ₁ *x ₃	8,025000	1	21,040012	0,381	0,7117
x ₂ *x ₃	23,150000	1	21,040012	1,100	0,2998

Resumo do GLM				
Variável	Par. Estimado	T para H0:Par=0	Pr>T	Erro padrão
b	112,5210272	6,28	0,0001	17,92213178
x ₁	-91,5837229	-5,64	0,0001	16,25087823
x ₂	-82,4040097	-5,07	0,0002	16,25087823
x ₃	-74,8014240	-4,60	0,0004	16,25087823
x ₁ ²	50,4384225	3,16	0,0069	15,94371468

R² do modelo ajustado=0,863637

ANEXO 10. ANOVA do ponto de fusão - Ensaio II

Média das respostas	68,052632
Desvio padrão	7,813332
R ²	0,9332
Coefficiente de variação	11,4813

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	6615,616661	0,8037	36,122	0,0000
Quadrático	3	303,897274	0,0360	1,659	0,2442
Interação	3	762,000000	0,0926	4,161	0,0418
Total da regressão	9	7681,513936	0,9332	13,981	0,0003

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	536,233433	107,246687	32,499	0,0025
Erro puro	4	13,2000000	3,300000		
Total do erro	9	549,433433	61,048159		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	62,803480	1	3,490155	14,994	0,0000
x ₁	-11,585234	1	2,114165	-5,480	0,0004
x ₂	-11,661818	1	2,114165	-5,516	0,0004
x ₃	-14,633941	1	2,114165	-6,922	0,0001
x ₁ ²	3,788987	1	2,114410	1,792	0,1067
x ₂ ²	3,258788	1	2,114410	1,541	0,1577
x ₃ ²	0,254324	1	2,114410	0,120	0,9069
x ₁ *x ₂	-4,000000	1	2,722430	-1,448	0,1815
x ₁ *x ₃	-5,500000	1	2,722430	-1,991	0,0777
x ₂ *x ₃	-7,000000	1	2,722430	-2,534	0,0320

Resumo do GLM				
Variável	Par. Estimado	T para H0: parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	68,10526316	31,73	0,0001	2,14452503
x ₁	-11,5852341	-4,58	0,0004	2,52935870
x ₂	-11,66181783	-4,61	0,0004	2,52935870
x ₃	-14,63394134	-5,79	0,0001	2,52935870
x ₂ *x ₃	-7,0000000	-2,12	0,0525	3,30493504

R² do modelo ajustado=0,851374

ANEXO 11. ANOVA da viscosidade da pasta a 55°C - Ensaio II

Média das respostas	131,631579
Desvio padrão	86,856264
R ²	0,8891
Coefficiente de variação	65,9844

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	333142	0,5439	14,720	0,0008
Quadrático	3	76545	0,1250	3,382	0,0678
Interação	3	134899	0,2203	5,961	0,0160
Total da regressão	9	544586	0,8891	8,021	0,0024

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	67778	13556	459,5	0,0000
Erro puro	4	118,000000	29,500000		
Total do erro	9	67896	7544,010651		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	49,961345	1	38,798024	1,288	0,2300
x ₁	-115,521112	1	23,501937	-4,915	0,0008
x ₂	-73,097809	1	23,501937	-3,110	0,0125
x ₃	-75,517299	1	23,501937	-3,213	0,0106
x ₁ ²	73,865162	1	23,504660	3,143	0,0119
x ₂ ²	20,845216	1	23,504660	0,887	0,3982
x ₃ ²	18,901151	1	23,504660	0,804	0,4420
x ₁ *x ₂	75,125000	1	30,708327	2,446	0,0370
x ₁ *x ₃	76,625000	1	30,708327	2,495	0,0341
x ₂ *x ₃	73,125000	1	30,708327	2,381	0,0411

Resumo do GLM

Variável	Par. Estimado	T para H0:Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	82,1945258	3,29	0,0073	25,02035463
x ₁	-115,5211122	-5,09	0,0003	22,68718595
x ₂	-73,0978087	-3,22	0,0081	22,68718595
x ₃	-75,5172991	-3,33	0,0067	22,68718595
x ₁ ²	68,7719252	3,09	0,0103	22,25836749
x ₁ *x ₂	75,1250000	2,53	0,0278	29,64374947
x ₁ *x ₃	76,6250000	2,58	0,0254	29,64374947
x ₂ *x ₃	73,1250000	2,47	0,0313	29,64374947

R² do modelo ajustado=0,873743

ANEXO 12. ANOVA do grau de modificação - Ensaio II

Média das respostas	35,2777895
Desvio padrão	9,342056
R ²	0,9523
Coefficiente de variação	26,4813

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	13234	0,8036	50,546	0,0000
Quadrático	3	953,197130	0,0579	3,641	0,0574
Interação	3	1495,196900	0,0908	5,711	0,0181
Total da regressão	9	15683	0,9523	19,966	0,0001

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	520,895886	104,179177	1,575	0,3403
Erro puro	4	264,570280	66,14257		
Total do erro	9	785,466166	87,274018		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	45,804198	1	4,172958	10,976	0,0000
x ₁	12,993337	1	2,527813	5,140	0,0006
x ₂	18,999449	1	2,527813	7,516	0,0000
x ₃	20,961898	1	2,528437	8,290	0,0000
x ₁ ²	-6,744926	1	2,528012	-2,668	0,0257
x ₂ ²	-5,847121	1	2,528012	-2,313	0,0460
x ₃ ²	-2,055183	1	2,530471	-0,812	0,4376
x ₁ *x ₂	4,872500	1	3,302916	1,475	0,1743
x ₁ *x ₃	3,652500	1	3,302916	1,106	0,2975
x ₂ *x ₃	12,240000	1	3,302916	3,706	0,0049

Resumo do GLM				
Variável	Par. Estimado	T para H0:Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	43,50095094	10,57	0,0001	4,11501168
x ₁	11,52902041	3,82	0,0024	3,01737455
x ₂	17,53513189	5,81	0,0001	3,01737455
x ₃	22,41944062	7,43	0,0001	3,01737455
x ₁ ²	-6,90061065	-2,31	0,0393	2,98495110
x ₂ ²	-6,00280624	-2,01	0,0673	2,98495110
x ₂ *x ₃	14,74000000	3,74	0,0028	3,94259101

R² do modelo ajustado=0,912974

ANEXO 13. ANOVA do parâmetro de cor L- Ensaio II

Média das respostas		68,744474			
Desvio padrão		5,205648			
R^2		0,6814			
Coeficiente de variação		7,5725			

REGRESSÃO	GL	SQ	R^2	F	Prob>F
Linear	3	85,563529	0,1118	1,052	0,4159
Quadrático	3	158,966546	0,2077	1,955	0,1913
Interação	3	277,079362	0,3620	3,408	0,0667
Total da regressão	9	521,609437	0,6814	2,139	0,1364

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	241,019208	48,203842	67,190	0,0006
Erro puro	4	2,869700	0,717425		
Total do erro	9	243,888908	27,098768		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	72,154678	1	2,325323	31,030	0,0000
x_1	2,103634	1	1,408566	1,493	0,1695
x_2	1,349639	1	1,408566	0,958	0,3630
x_3	0,133420	1	1,408566	0,0947	0,9266
x_1^2	-1,034913	1	1,408729	-0,735	0,4813
x_2^2	-0,348304	1	1,408729	-0,247	0,8103
x_3^2	3,360721	1	1,408729	-1,957	0,0820
$x_1 * x_2$	-3,306250	1	1,840474	-1,796	0,1060
$x_1 * x_3$	-3,275000	1	1,840474	-1,779	0,1089
$x_2 * x_3$	-3,602500	1	1,840474	-1,957	0,0820

ANEXO 14. ANOVA do parâmetro de cor *a - Ensaio II

Média das respostas	-1,136579
Desvio padrão	0,166626
R ²	0,9749
Coefficiente de variação	14,6603

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	8,594672	0,8622	103,2	0,0000
Quadrático	3	0,260265	0,0261	3,125	0,0805
Interação	3	0,863138	0,0866	10,363	0,0028
Total da regressão	9	9,718075	0,9749	38,891	0,0000

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	0,186148	0,037230	2,337	0,2156
Erro puro	4	0,063730	0,015932		
Total do erro	9	0,249878	0,027764		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0:Par=0	Prob>T
b	-1,304154	1	0,074430	-17,522	0,0000
x ₁	0,471166	1	0,045086	10,450	0,0000
x ₂	0,428333	1	0,045086	9,500	0,0000
x ₃	0,473075	1	0,045086	10,493	0,0000
x ₁ ²	0,106272	1	0,045092	2,357	0,0428
x ₂ ²	0,102742	1	0,045092	2,279	0,0487
x ₃ ²	0,024096	1	0,045092	0,534	0,6060
x ₁ *x ₂	0,173750	1	0,058911	2,949	0,0162
x ₁ *x ₃	0,223750	1	0,058911	3,798	0,0042
x ₂ *x ₃	0,166250	1	0,058911	2,822	0,0200

Resumo do GLM				
Variável	Par. Estimado	T para H0:Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	-1,281741183	-21,63	0,0001	0,05925031
x ₁	0,471165848	10,84	0,0001	0,04344590
x ₂	0,428333121	9,86	0,0001	0,04344590
x ₃	0,473074585	10,89	0,0001	0,04344590
x ₁ ²	0,102734984	2,39	0,0379	0,04297904
x ₂ ²	0,099200321	2,31	0,0436	0,04297904
x ₁ *x ₂	0,173750000	3,06	0,0120	0,05676770
x ₁ *x ₃	0,223750000	3,94	0,0028	0,05676770
x ₂ *x ₃	0,166250000	2,93	0,0151	0,05676770

R² do modelo ajustado=0,974137

ANEXO 15. ANOVA do parâmetro de cor *b - Ensaio II

Média das respostas	1,449211
Desvio padrão	0,909824
R ²	0,9665
Coefficiente de variação	62,7807

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	202,842299	0,9115	81,681	0,0000
Quadrático	3	4,511932	0,0203	1,817	0,2142
Interação	3	7,731713	0,0347	3,113	0,0811
Total da regressão	9	215,085943	0,9665	28,871	0,0000

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	7,157650	1,431530	19,585	0,0065
Erro puro	4	0,292370	0,073093		
Total do erro	9	7,450020	0,827780		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	0,949320	1	0,406411	2,336	0,0443
x ₁	2,287699	1	0,246184	9,293	0,0000
x ₂	1,459911	1	0,246184	5,930	0,0002
x ₃	2,736122	1	0,246184	11,114	0,0000
x ₁ ²	-0,014747	1	0,246213	-0,0599	0,9535
x ₂ ²	0,149614	1	0,246213	0,608	0,5584
x ₃ ²	0,560519	1	0,246184	2,277	0,0488
x ₁ *x ₂	-0,130000	1	0,321671	-0,404	0,6955
x ₁ *x ₃	0,955000	1	0,321671	2,969	0,0157
x ₂ *x ₃	-0,193750	1	0,321671	-0,602	0,5618

ANOVA modificada

Regressão	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado}
Linear	3	67,6141	47,2320	5,41
Quadrática	3	1,5040	1,0506	5,41
Interação	3	2,5772	1,8003	5,41
Total da regressão	9	23,8984	16,6943	4,77
Falta de ajuste	5	1,431530		

Resumo do GLM

Variável	Par. Estimado	T para H0:Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	1,058702003	4,46	0,0006	0,23714614
x ₁	2,287698979	10,64	0,0001	0,21503207
x ₂	1,459910524	6,79	0,0001	0,21503207
x ₃	2,736121792	12,72	0,0001	0,21503207
x ₃ ²	0,543236727	2,57	0,0231	0,21096767
x ₁ *x ₃	0,955000000	3,40	0,0048	0,28096727

R² do modelo ajustado=96,31

ANEXO 16. ANOVA do Índice de absorção de água (IAA)- Ensaio II

Média das respostas	2,269032
Desvio padrão	0,051742
R ²	0,9669
Coefficiente de variação	2,2803

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	0,565083	0,7768	70,358	0,0000
Quadrático	3	0,041939	0,0577	5,222	0,0232
Interação	3	0,096358	0,1325	11,997	0,0017
Total da regressão	9	0,703380	0,9669	29,192	0,0000

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	0,022163	0,004433	9,180	0,0259
Erro puro	4	0,001931	0,000483		
Total do erro	9	0,024095	0,002677		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	2,229442	1	0,023112	96,462	0,0000
x ₁	0,099068	1	0,014000	7,076	0,0001
x ₂	0,104794	1	0,014000	7,485	0,0000
x ₃	0,143421	1	0,014004	10,241	0,0000
x ₁ ²	-0,006017	1	0,014002	-0,430	0,6775
x ₂ ²	0,007450	1	0,014002	0,532	0,6075
x ₃ ²	0,053645	1	0,014015	3,828	0,0040
x ₁ *x ₂	0,055800	1	0,018293	3,050	0,0138
x ₁ *x ₃	0,072075	1	0,018293	3,940	0,0034
x ₂ *x ₃	0,061125	1	0,018293	3,341	0,0086

ANOVA modificada				
Regressão	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado -95%}
Linear	3	0,1883	42,4906	5,41
Quadrática	3	0,0140	3,1535	5,41
Interação	3	0,0321	7,2455	5,41
Total da regressão	9	0,0781	17,6299	4,77
Falta de ajuste	5	0,004433		

Resumo do GLM				
Variável	Par. Estimado	T para H0:Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	2,230609654	155,07	0,0001	0,01438444
x ₁	0,099067670	7,60	0,0001	0,01304308
x ₂	0,104794056	8,03	0,0001	0,01304308
x ₃	0,143430563	11,00	0,0001	0,01304308
x ₃ ²	0,053448771	4,18	0,0015	0,01279655
x ₁ *x ₂	0,055800000	3,27	0,0074	0,01704248
x ₁ *x ₃	0,072075000	4,23	0,0014	0,01704248
x ₂ *x ₃	0,061125000	3,59	0,0043	0,01704248

R² do modelo ajustado=0,964866

ANEXO 17. ANOVA do Índice de solubilidade em água (ISA) - Ensaio II

Média das respostas	4,340526
Desvio padrão	0,982088
R ²	0,9485
Coefficiente de variação	22,6260

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	Prob>F
Linear	3	120,311488	0,7139	41,580	0,0000
Quadrático	3	12,615104	0,0749	4,360	0,0372
Interação	3	26,926037	0,1598	9,306	0,0040
Total da regressão	9	159,852630	0,9485	18,415	0,0001

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	Prob>F
Falta de ajuste	5	7,859345	1,571869	7,657	0,0355
Erro puro	4	0,821120	0,205280		
Total do erro	9	8,680465	0,964496		

FATORES	Par. estimado	GL	Erro padrão	T para H0: Par=0	Prob>T
b	3,751887	1	0,438684	8,553	0,0000
x ₁	1,558119	1	0,265737	5,863	0,0002
x ₂	1,612262	1	0,265737	6,067	0,0002
x ₃	1,944053	1	0,265803	7,314	0,0000
x ₁ ²	-0,142521	1	0,265758	-0,536	0,6048
x ₂ ²	0,043049	1	0,265758	0,162	0,8749
x ₃ ²	0,918496	1	0,266017	3,453	0,0072
x ₁ *x ₂	1,238750	1	0,347220	3,568	0,0060
x ₁ *x ₃	1,151250	1	0,347220	3,316	0,0090
x ₂ *x ₃	0,711250	1	0,347220	2,048	0,0708

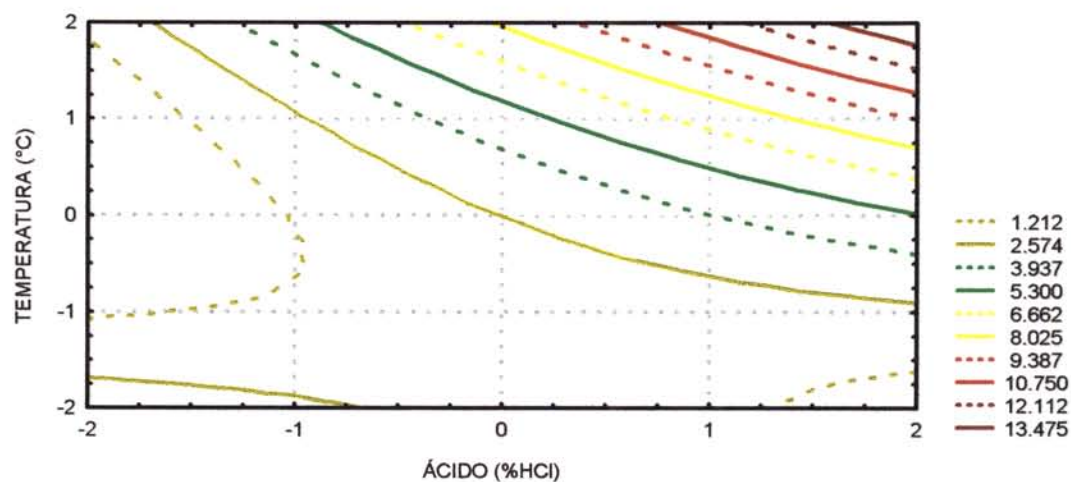
ANOVA modificada

Regressão	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado}
Linear	3	40,1038	25,5135	5,41
Quadrática	3	4,2050	2,6752	5,41
Interação	3	8,9753	5,7100	5,41
Total da regressão	9	17,7614	11,2995	4,77
Falta de ajuste	5	1,571869		

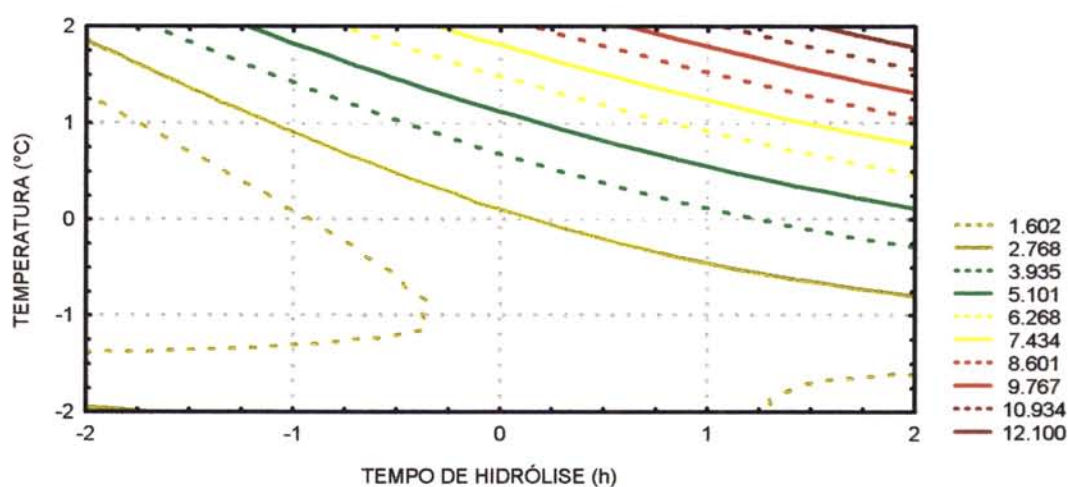
Resumo do GLM

Variável	Par. Estimado	T para H0: Parametro=0	Pr>T	Erro padrão
b	3,671515610	13,59	0,0001	0,27018097
x ₁	1,558119314	6,36	0,0001	0,24498637
x ₂	1,612262422	6,58	0,0001	0,24498637
x ₃	1,944408975	7,94	0,0001	0,24498637
x ₃ ²	0,930661341	3,87	0,0026	0,24035580
x ₁ *x ₂	1,238750000	3,87	0,0026	0,32010646
x ₁ *x ₃	1,151250000	3,60	0,0042	0,32010646
x ₂ *x ₃	0,711250000	2,22	0,0482	0,32010646

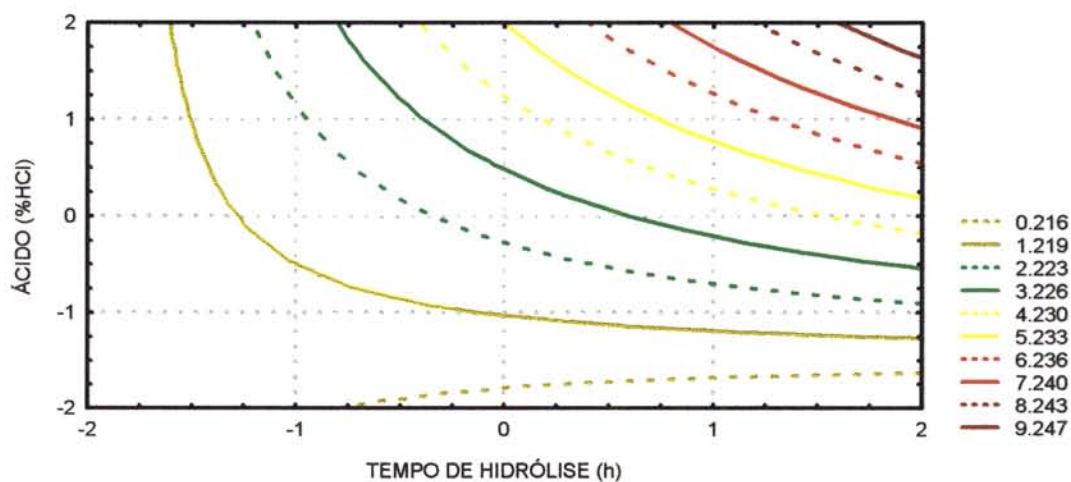
R² do modelo ajustado=0,946496



a)



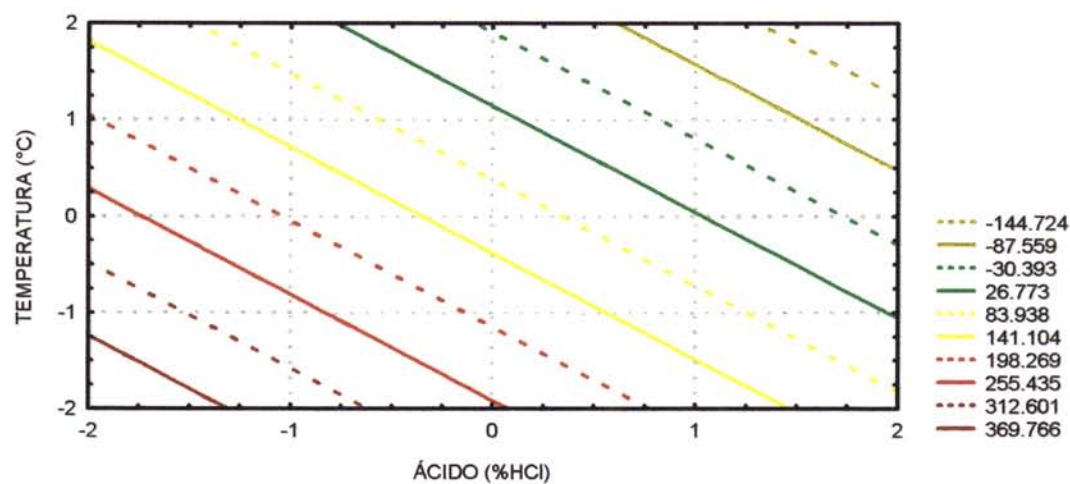
b)



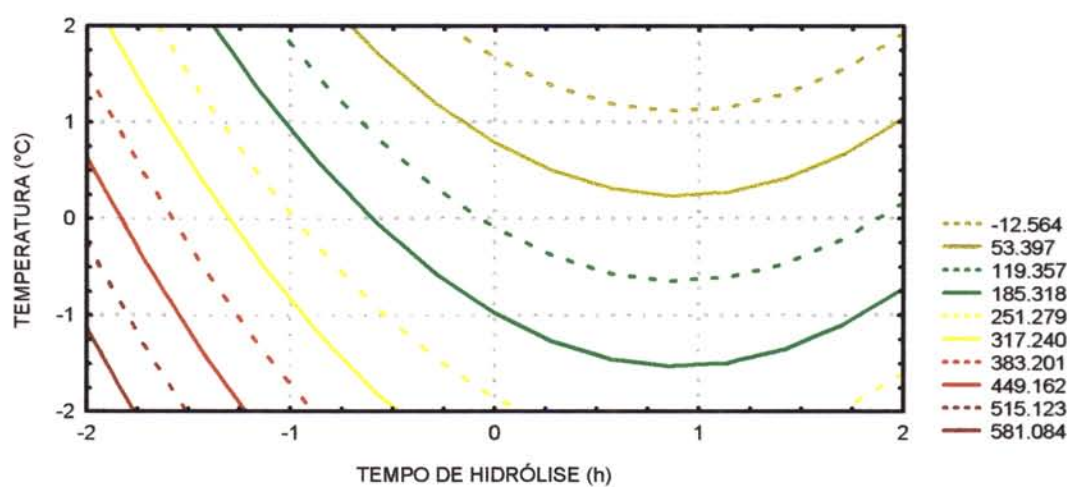
c)

ANEXO 18. Efeito das condições de hidrólise ácida no DE

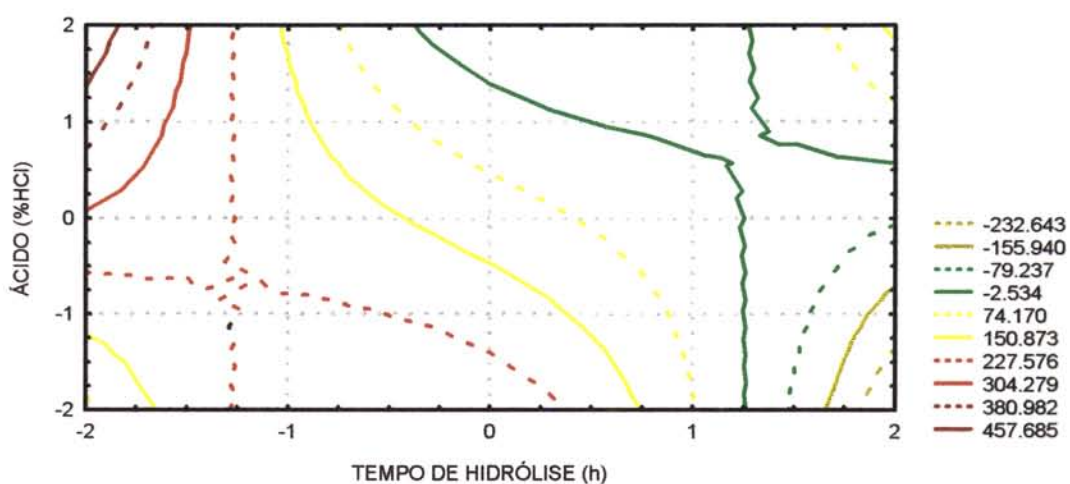
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



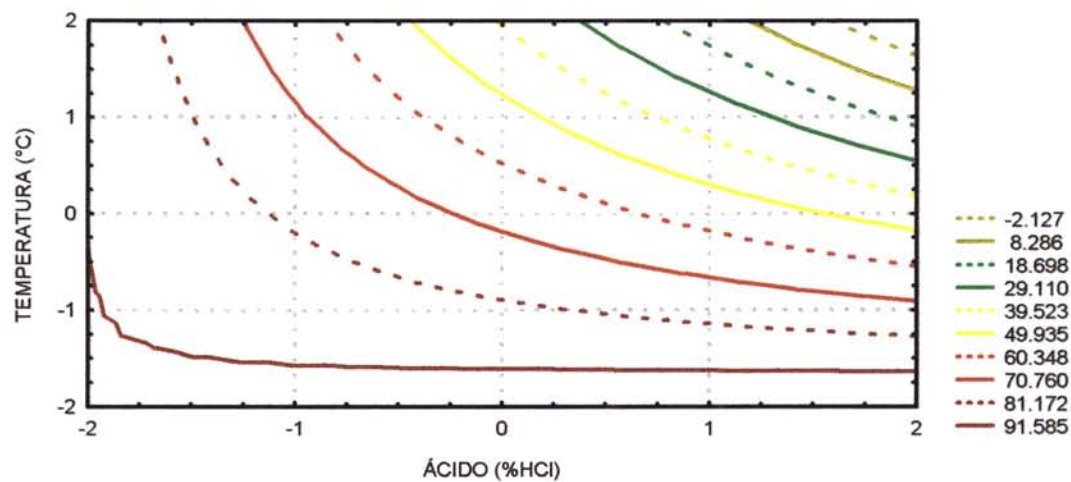
b)



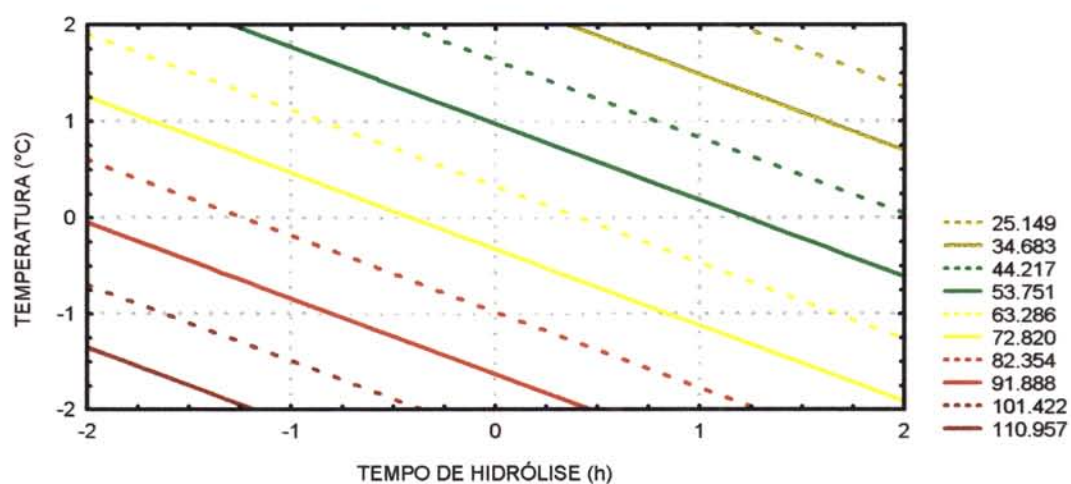
c)

ANEXO 19. Efeito das condições de hidrólise ácida na força do gel

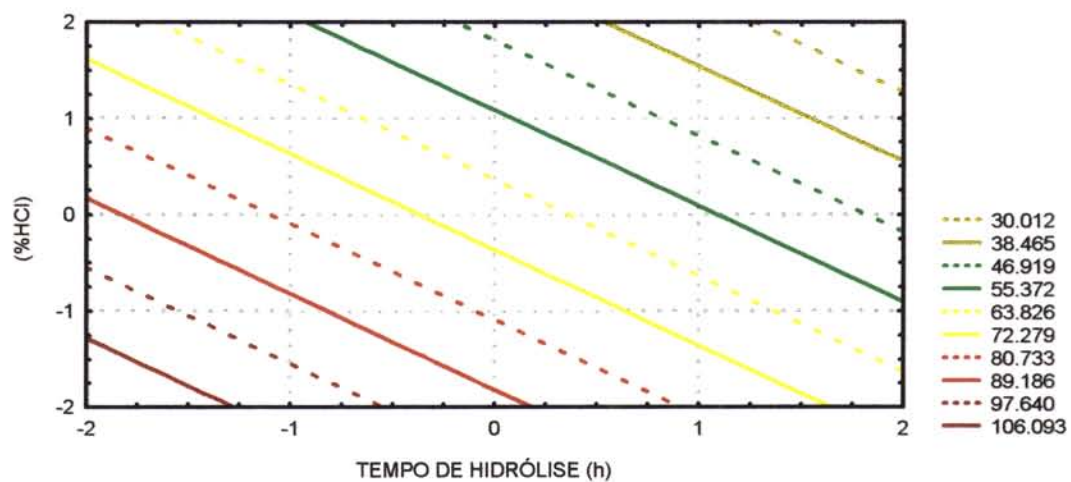
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



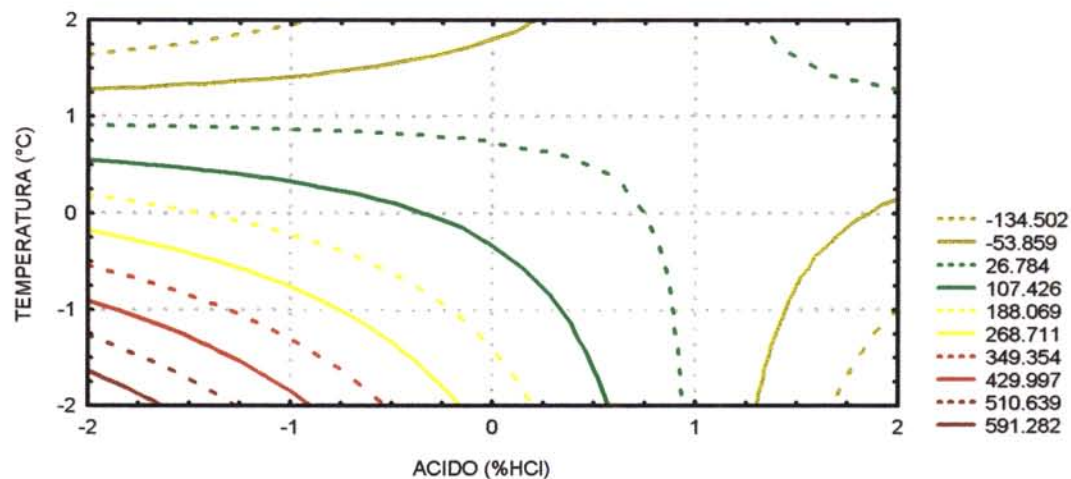
b)



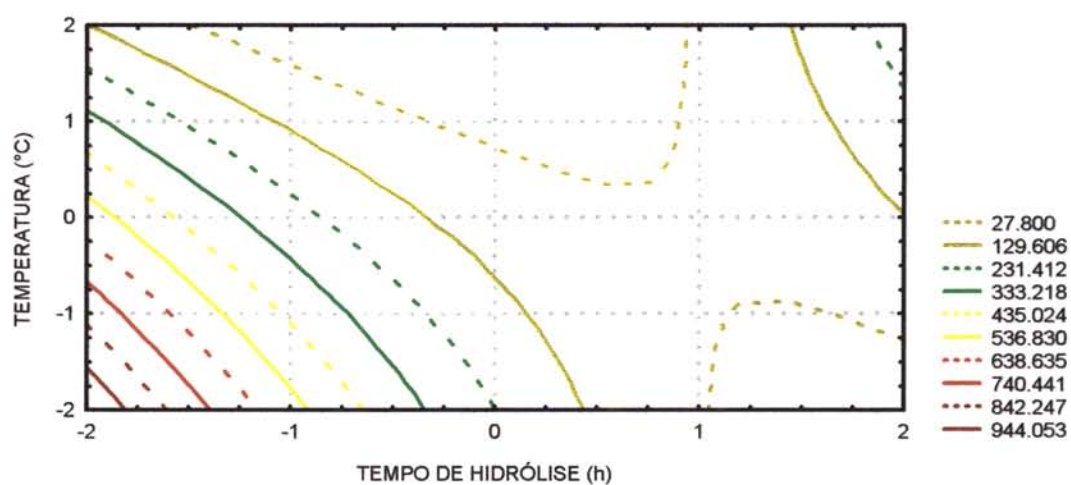
c)

ANEXO 20. Efeito das condições de hidrólise ácida no ponto de fusão

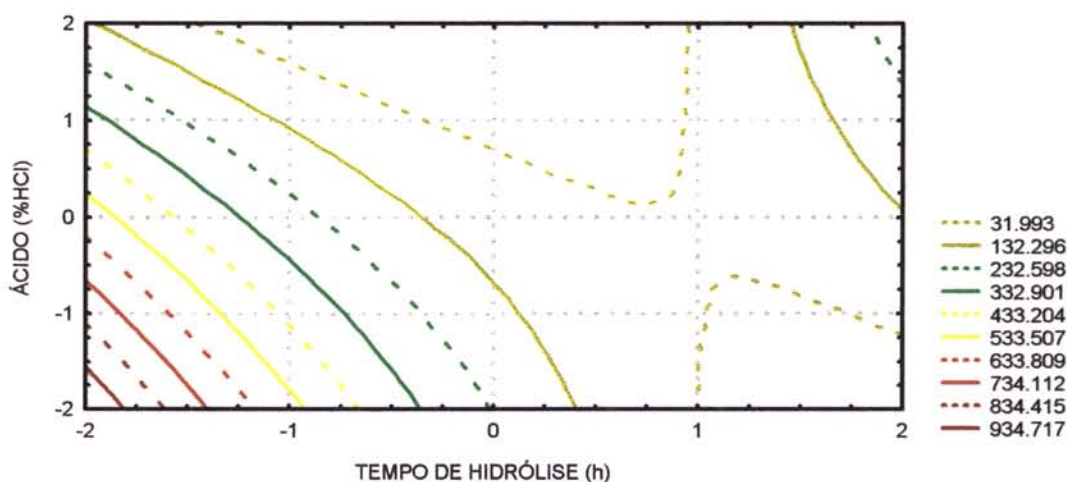
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



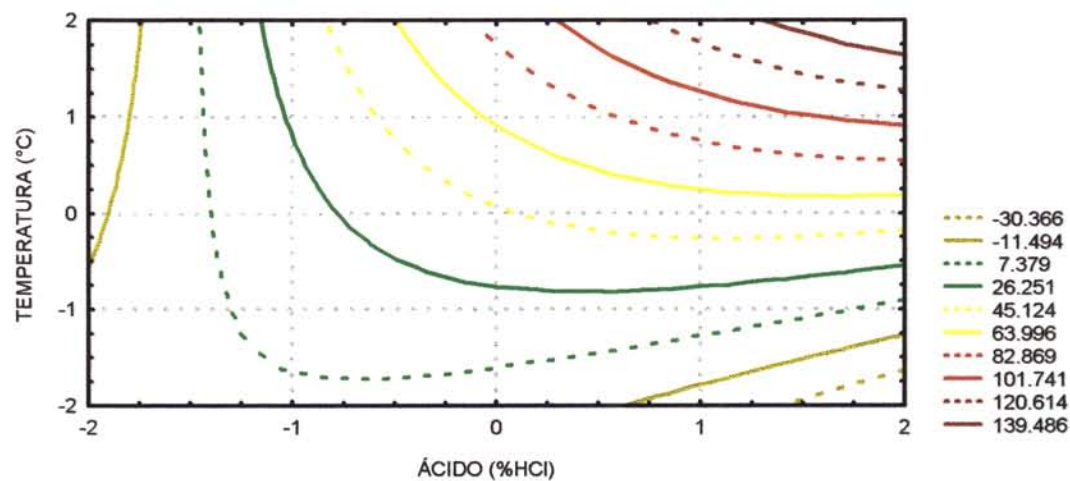
b)



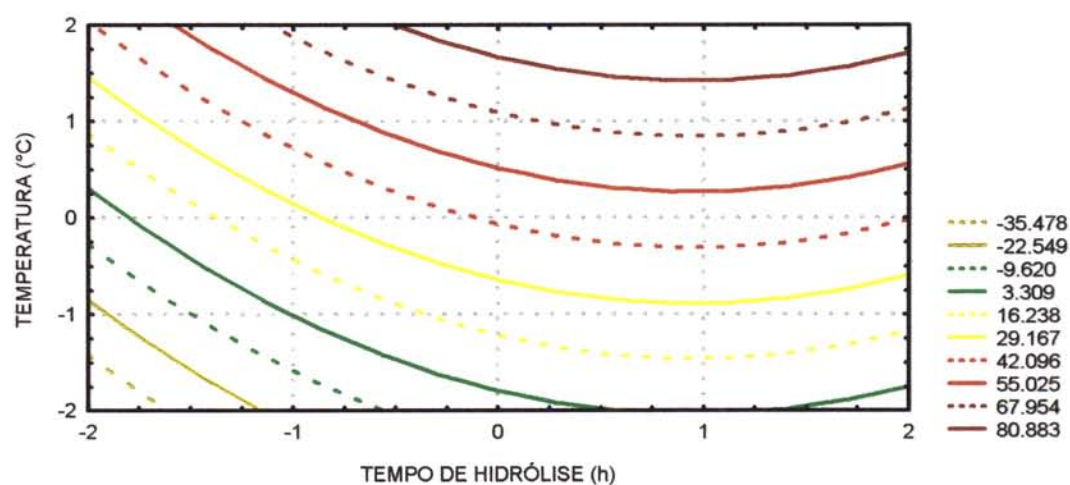
c)

ANEXO 21. Efeito das condições de hidrólise ácida na viscosidade da pasta a 55°C

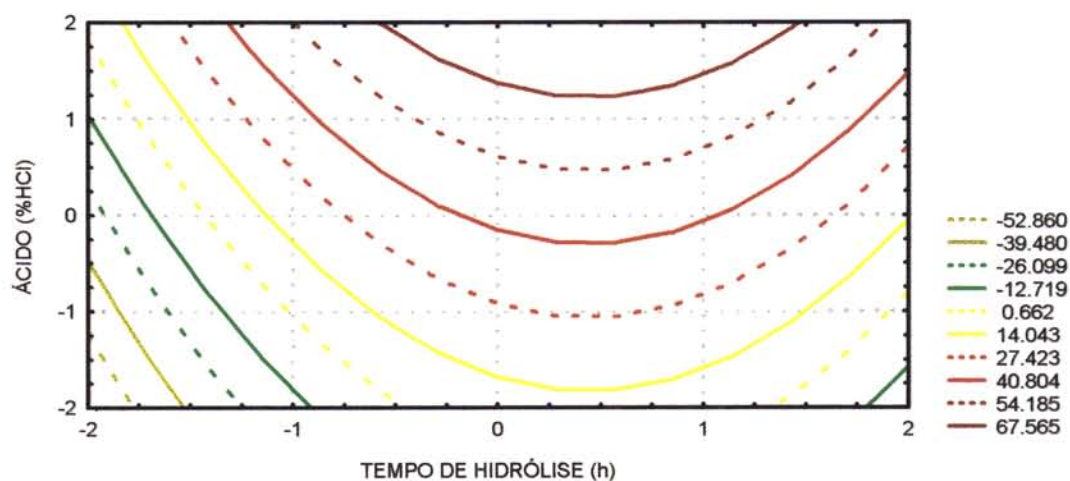
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



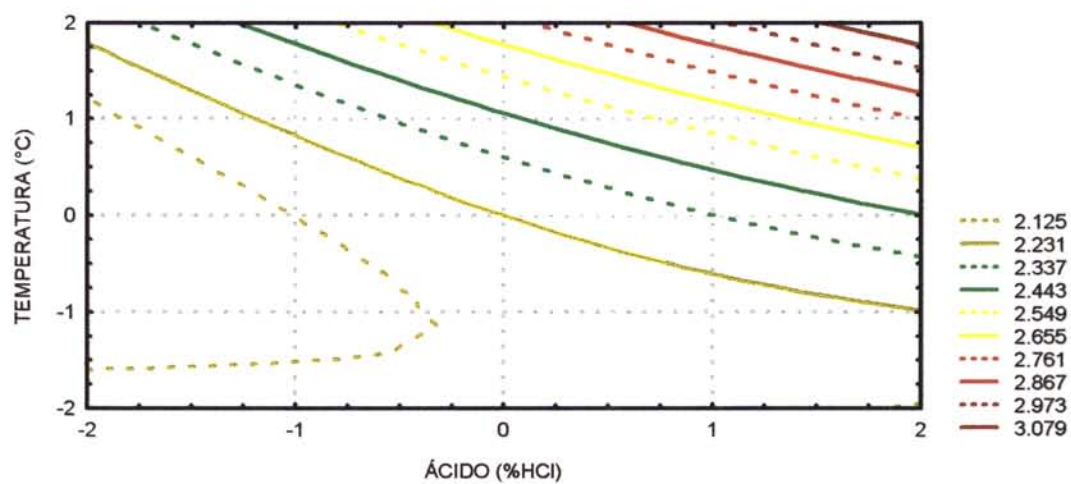
b)



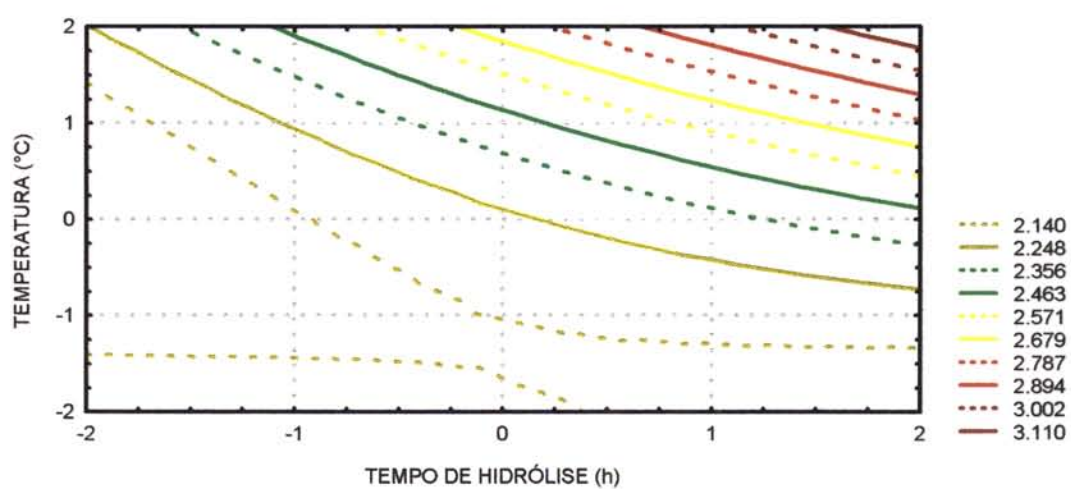
c)

ANEXO 22. Efeito das condições de hidrólise ácida no grau de modificação

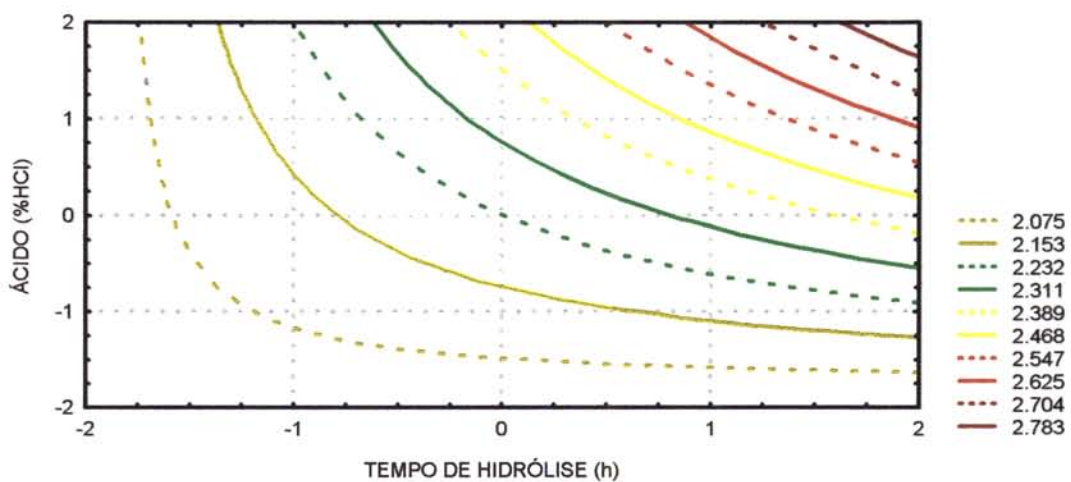
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



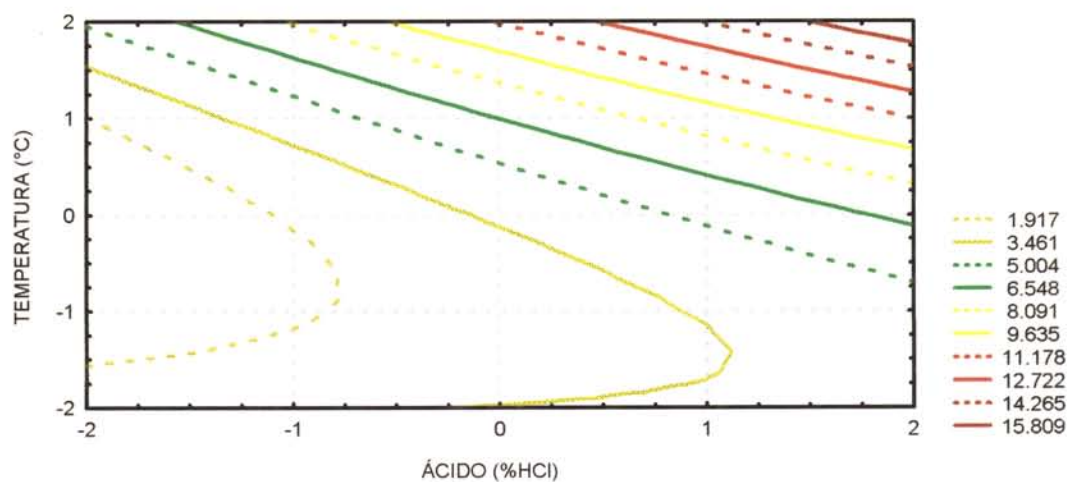
b)



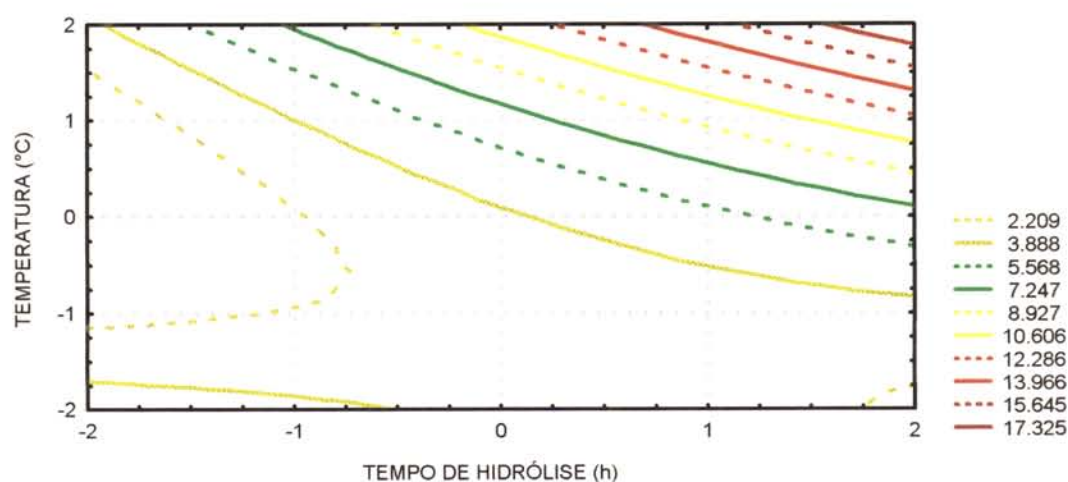
c)

ANEXO 23. Efeito das condições de hidrólise ácida no IAA

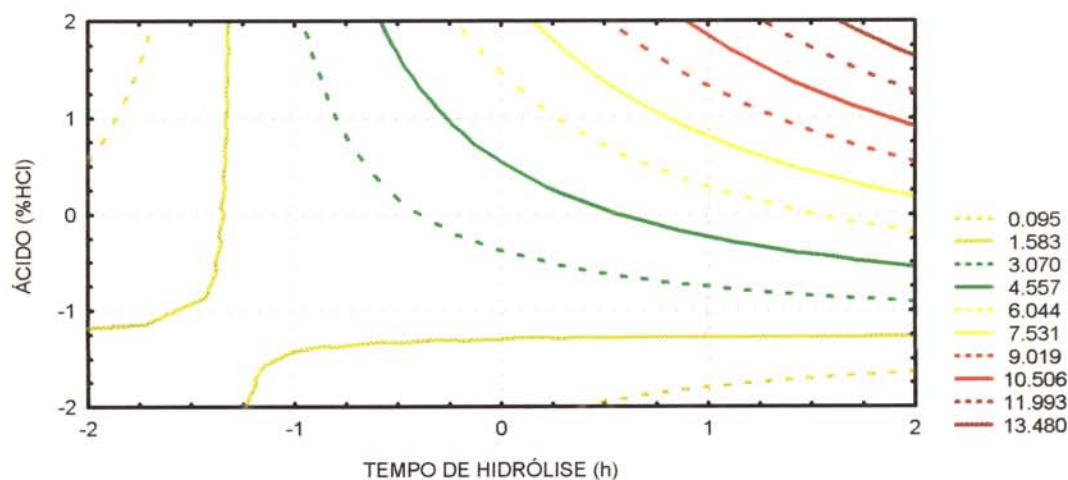
- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante



a)



b)



c)

ANEXO 24. Efeito das condições de hidrólise ácida no ISA

- a) Efeito da temperatura x concentração de ácido a tempo constante
- b) Efeito da temperatura x tempo a concentração de ácido constante
- c) Efeito da concentração de ácido x tempo a temperatura constante

ANEXO 25. ANOVAS das características da massa e dos bolos frescos

ANEXO 25A. ANOVA da densidade específico da massa - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	0,25018095	0,04169683	25,38	0,0001
Resíduo	14	0,02300000	0,00164286		
Total	20	0,27318095			

ANEXO 25B. ANOVA do volume dos bolos frescos- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	6114,28571	1019,04762	3,23	0,0331
Resíduo	14	4416,66667	315,47619		
Total	20	10530,95238			

ANEXO 25C. ANOVA do volume específico dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	0,00122857	0,00020476	1,95	0,1414
Resíduo	14	0,00146667	0,00010476		
Total	20	0,00269524			

ANEXO 25D. ANOVA do parâmetro de cor L dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	4,32506667	0,72084444	0,49	0,8059
Resíduo	14	20,63100000	1,47364286		
Total	20	24,95606667			

ANEXO 25E. ANOVA do parâmetro de cor *a dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	0,75866667	0,12644444	0,52	0,7847
Resíduo	14	3,41140000	0,24367143		
Total	20	4,17006667			

ANEXO 25F. ANOVA do parâmetro de cor *b dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	5,28702857	0,88117143	0,74	0,6277
Resíduo	14	16,71146667	1,19367619		
Total	20	21,99849524			

ANEXO 25G. ANOVA da nota das características internas dos bolos frescos segundo a AACC - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	572,952381	95,492063	3,04	0,0406
Resíduo	14	440,000000	31,428571		
Total	20	1012,952381			

ANEXO 26. ANOVAS dos parâmetros de textura (TPA) dos bolos frescos

ANEXO 26A. ANOVA da elasticidade dos bolos frescos- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	0,03720000	0,00620000	0,94	0,4970
Resíduo	14	0,09226667	0,00659048		
Total	20	0,12946667			

ANEXO 26B. ANOVA da masticabilidade dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	2866609,35	477768,22	3,20	0,0341
Resíduo	14	2088345,18	149167,51		
Total	20	4954954,53			

ANEXO 26C. ANOVA da gomosidade dos bolos frescos - Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	1768907,03	294817,84	2,74	0,0564
Resíduo	14	1506996,03	107642,57		
Total	20	3275903,06			

ANEXO 26D. ANOVA da fraturabilidade dos bolos frescos- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	21119607,4	3519934,6	1,44	0,2689
Resíduo	14	34289216,5	2449229,8		
Total	20	55408823,9			

ANEXO 26E. ANOVA da dureza dos bolos frescos- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	15691298,9	2615216,5	1,56	0,2306
Resíduo	14	23476080,7	1676862,9		
Total	20	39167379,6			

ANEXO 27. ANOVAS dos parâmetros de textura (TPA) dos bolos com 15 dias de armazenamento

ANEXO 27A. ANOVA da elasticidade dos bolos com 15 dias de armazenamento
- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	0,03978095	0,00663016	0,55	0,7600
Resíduo	14	0,16780000	0,01198571		
Total	20	0,20758095			

ANEXO 27B. ANOVA da masticabilidade dos bolos com 15 dias de armazenamento
- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	8367157,46	1394526,24	10,29	0,0002
Resíduo	14	1896930,97	135495,07		
Total	20	10264088,43			

ANEXO 27C. ANOVA da gomosidade dos bolos com 15 dias de armazenamento
- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	4826848,58	804474,76	8,31	0,0006
Resíduo	14	1354724,72	96766,05		
Total	20	6181573,30			

ANEXO 27D. ANOVA da fraturabilidade dos bolos com 15 dias de armazenamento
- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	67384909,2	11230818,2	2,31	0,0924
Resíduo	14	68072595,1	4862328,2		
Total	20	135457504,3			

ANEXO 27E. ANOVA da dureza dos bolos com 15 dias de armazenamento
- Teste de tukey

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Modelo	6	50156987,7	8359498,0	2,78	0,0537
Residuo	14	42035514,6	3002536,8		
Total	20	92192502,3			

ANEXO 28. Distribuição de pontos das características internas dos bolos frescos de acordo com a AACC

	PONTOS	RESULTADO (Assinalar com X a opção adequada)	COMENTÁRIO
A) CÉLULAS			
UNIFORMIDADE			
normal	10		
levemente desigual	6		
desigual	2		
TAMANHO			
normal	10		
fechadas	8		
levemente abertas	6		
abertas	4		
ESPESSURA DAS PAREDES			
normal	10		
levemente espessa	6		
espessa	2		
B) GRÃO			
normal	16		
áspero	10		
grosseiro			
C) TEXTURA			
normal	10		
levemente seca	8		
gomosa	6		
seca	4		
FIRMEZA			
normal	14		
firme	12		
levemente duro	10		
duro	4		
MACIEZ			
normal	10		
levemente firme	8		
firme	4		
D) COR DO MIOLO			
normal	10		
branco	8		
levemente escuro	8		
levemente amarelado	8		
amarelado	6		
levemente escuro e levemente amarelado	4		
E) SABOR			
normal	10		
estranho	0		
SOMA TOTAL	100		