

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

SECAGEM DO AMIDO FERMENTADO DE MANDIOCA:
MODIFICAÇÃO QUÍMICA RELACIONADA COM A PROPRIEDADE DE
EXPANSÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo

Químico

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por MANUEL SALVADOR VICENTE PLATA OVIEDO aprovada pela Comissão Julgadora em 05 de novembro de 1998.

Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo

Orientadora

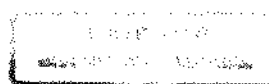
Campinas, 05 de novembro de 1998


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

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

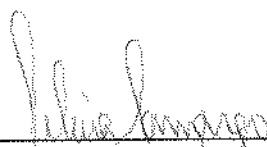
Campinas-SP

1998

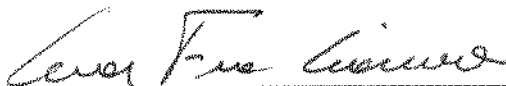


05.02644

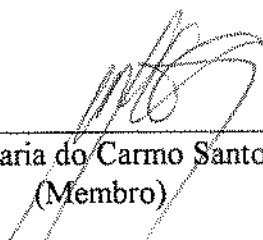
BANCA EXAMINADORA



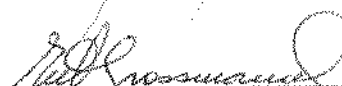
Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo
(Orientadora)



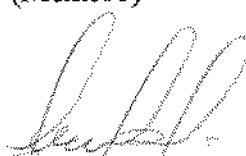
Prof. Dr. César Francisco Ciacco
(Membro)



Profa. Dra. Maria do Carmo Santos Guedes
(Membro)



Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann
(Membro)



Prof. Dr. José Luis Ramírez Ascheri
(Membro)

Profa. Dra. Elisabete Salay
(Membro)

Prof. Dr. Evódio Ribeiro Vilela
(Membro)

Campinas, de novembro de 1998.

*A meus pais.
A meus irmãos.
A minha filha, Carmen Carolina.
A Sonia Mara.*

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos que proporcionou o enriquecimento de meus conhecimentos.

À Profa. Dra. Teresa Did Z. Atvars do Instituto de Química (UNICAMP) pelo apoio na realização dos espectros infravermelhos.

À Prof. Dra. Anita J. Marsaioli do Instituto de Química (UNICAMP) pela realização e auxílio oferecido na interpretação do espectros de ressonância magnética nuclear.

Aos professores Dr. César F. Ciacco, Dra. Maria do Carmo S. Guedes, Dra. Maria Victoria E. Grossmann, Dr. José Luis Ramírez Ascheri, Dra. Elisabete Salay e Evódio Ribeiro Vilela, pelas sugestões e críticas.

À Maria Helena da Silva e à Raquel, do Instituto de Química (UNICAMP), pela realização dos difractogramas de raio-x.

Às indústrias produtoras de polvilho azedo, Caribé, Ourominas, Timboré, Universo e Mercúrio pelo fornecimento das amostras de amidos fermentados de mandioca.

Ao pessoal do Laboratório de Tecnologia de Cereais, Elena, Kelly, José e Nilo pelo auxílio na realização do trabalho.

Aos colegas Francy, Marta, Luiz Carlos, Cida, Dorasilvia e Stefan pela amizade, apoio e agradável convivência.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ANEXOS.....	xi
RESUMO.....	xii
SUMMARY.....	xiv
1- INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Definição de polvilho azedo.....	4
2.2 - Processo de fabricação do polvilho azedo.....	4
2.2.1 - Fermentação do amido.....	4
2.2.2.- Secagem do amido.....	8
2.3 - Propriedade de expansão do polvilho azedo: importância da fermentação e da secagem ao sol.....	8
2.3.1 - Substituição da fermentação	9
2.3.2 - Substituição da secagem ao sol	11
2.4 - Efeito da fermentação e da secagem ao sol em propriedades físico-químicas do amido de mandioca	12
2.5 - Fotodegradação de amidos.....	16
2.6 - Amidos derivatizados	20

2.6.1 - Amidos oxidados	20
2.6.1.1 - Oxidação com periodato	22
2.6.1.2 - Oxidação com hipoclorito de sódio	26
2.6.2 - Amidos copolímeros inseridos	28
2.7 - Uso da luz ultravioleta na obtenção de amidos derivatizados	30
2.7.1 - Amidos oxidados	30
2.7.2 - Amidos copolímeros inserido	30
3 - MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 - Materiais	32
3.1.1 - Matérias primas	32
3.1.2 - Reagentes	32
3.1.3 - Aparelhos e equipamentos	32
3.2 - Métodos analíticos	33
3.2.1 - Determinação de umidade	33
3.2.2 - Determinação de pH e acidez titulável	33
3.2.3 - Determinação de amilose	34
3.2.4 - Viscosidade intrínseca	34
3.2.5 - Determinação do teor de esterificação	35
3.2.6 - Coloração com azul de metileno	35
3.2.7 - Difractograma de raio-x	36
3.2.8 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear	36
3.2.9 - Espectrometria no infravermelho	37
3.2.10 - Determinações viscoamilográficas	37
3.2.11 - Avaliação da propriedade de expansão: teste de biscoito	38
3.3 - Métodos experimentais	38
3.3.1 - Métodos da fase I	39
3.3.1.1 - Procedimentos de secagem em estufa, ao sol, ou com lâmpadas de luz ultravioleta do amido fermentado industrial de mandioca úmido (AFIU)	39
3.3.1.1.1 - Secagem em estufa	39
3.3.1.1.2 - Secagem ao sol : tempo de exposição	39
3.3.1.1.3 - Secagem ao sol com o uso de filtros: secionamento da radiação solar	39

3.3.1.1.4 - Secagem com lâmpadas de radiação ultravioleta.....	40
3.3.1.2 - Extração com metanol, variação do pH, tratamento alcalino e tratamento com bissulfito de sódio do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).....	41
3.3.1.2.1 - Extração com metanol.....	41
3.3.1.2.2 - Variação do pH.....	42
3.3.1.2.3 - Tratamento alcalino.....	42
3.3.1.2.4 - Tratamento com bissulfito de sódio.....	43
3.3.2 - Métodos da fase II.....	43
3.3.2.1 - Secagem em condições controladas com lâmpadas de luz ultravioleta do amido fermentado industrial de mandioca.....	43
3.3.2.1.1 - Secagem com lâmpadas de luz ultravioleta (UV-A ou UV-C): dose de 100 joules/cm ²	43
3.3.2.1.2 - Amido fermentado industrial Universo com teores de 25, 35 e 47% de umidade inicial e irradiado com diferentes doses (25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm ²) de luz ultravioleta A.....	44
3.4 - Análise estatística.....	45
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 - Fase I: Secagem e levantamento de evidências sobre possíveis modificações químicas relacionada com a propriedade de expansão do amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV.....	46
4.1.1 - Efeito da secagem no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado industrial úmido (AFIU).....	46
4.1.1.1 - Efeito do tempo de exposição ao sol.....	46
4.1.1.2 - Efeito das faixas da radiação solar.....	47
4.1.1.3 - Efeito da secagem usando lâmpadas de luz ultravioleta.....	48
4.1.2 - Efeitos da extração com metanol, da variação do pH, do tratamento alcalino e do bissulfito de sódio na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol, do amido industrial seco com lâmpadas de luz UV-A e do polvilho azedo comercial.....	49
4.1.2.1 - Efeito da extração com metanol.....	49
4.1.2.2 - Efeito da variação do pH.....	51

4.1.2.3 - Efeito do tratamento alcalino	52
4.1.2.4 - Efeito do tratamento com bissulfito de sódio.....	53
4.1.3 - Caracterização do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz ultravioleta A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC)	55
4.1.3.1 - pH e acidez titulável	55
4.1.3.2 - Coloração com azul de metileno	56
4.1.3.3 - Teor de esterificação.....	57
4.1.3.4 - Viscosidade intrínseca e teor de amilose.....	58
4.1.3.5 - Difractogramas de raio-x	61
4.1.3.6 - Propriedades de pasta	63
4.1.3.6.1 - Efeito da fermentação e do tipo de secagem.....	63
4.1.3.6.2 - Efeito da variação do pH	65
4.1.3.7 - Espectrometrias de ressonância magnética nuclear e infravermelha.....	70
4.1.3.7.1- Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)	70
4.1.3.7.2 - Espectrometria no infravermelho.....	76
 4.2 - Fase II: Estudo comparativo dos efeitos do tipo de irradiação ultravioleta, da dose de irradiação ultravioleta e do teor de umidade de amostras de amido de mandioca no desenvolvimento da propriedade de expansão	81
4.2.1 - Efeito do tipo de irradiação ultravioleta	81
4.2.2 - Efeito do teor de umidade inicial e da dose de irradiação de luz ultravioleta A no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.....	82
4.2.3 - Caracterização do amido fermentado Universo irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm ² de luz ultravioleta A em umidades iniciais de 25, 35 e 47%.....	88
4.2.3.1 - Acidez titulável e pH	88
4.2.3.2 - Coloração com azul de metileno	90
4.2.3.3 - Amilose e viscosidade intrínseca	90
4.2.3.4 - Difractogramas de raio-x	92
4.2.3.5 - Propriedades de pasta	94
 5 - CONCLUSÕES.....	96
 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Gêneros e grupos microbianos isolados durante a fermentação do amido de mandioca	7
Tabela 2. Relação entre longitude de ondas (nm) e % de transmitância dos filtros	40
Tabela 3. Efeito do tempo de exposição ao sol no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado de mandioca.....	46
Tabela 4. Volume específico dos biscoitos do amido fermentado de mandioca seco ao sol, sem filtro, usando vidro comum e filtros "long pass".....	47
Tabela 5. Efeito da secagem com lâmpadas de luz ultravioleta no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado de mandioca.....	48
Tabela 6. Volumes específicos dos biscoitos elaborados com amostras do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) extraído com metanol e irradiado com lâmpadas de UV-A por 12 horas, nos pHs 3,8 e 7,0.....	49
Tabela 7. Efeito da extração com metanol na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).....	50
Tabela 8. Efeito da variação do pH na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).....	51
Tabela 9. Efeito do tratamento alcalino (TA) na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).....	53
Tabela 10. Efeito do bissulfito de sódio na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).....	54

Tabela 11. Valores de umidade, pH e acidez titulável dos amidos fermentados e nativo de mandioca.	55
Tabela 12. Teste de coloração com azul de metileno de amostras de amidos.	57
Tabela 13. Teores de lactilos determinados nos amidos nativo industrial, fermentado industrial seco em estufa (AFIE), fermentado industrial seco ao sol (AFIS), fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e no polvilho azedo comercial (PAC).	58
Tabela 14. Viscosidade intrínseca e teor de amilose das amostras de amido de mandioca.	59
Tabela 15. Somatória das área dos quatro picos principais dos difractogramas de raio-x dos amidos fermentados secos em estufa (AFIE), com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) ou ao sol (AFIS), do polvilho azedo comercial (PAC) e do amido nativo industrial de mandioca.	63
Tabela 16. Parâmetros viscoamilográficos (6,2% p/v) do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV), do polvilho azedo comercial (PAC) e do amido nativo de mandioca industrial.	64
Tabela 17. Efeito do pH nas propriedades de pasta do amido fermentado industrial (6,2% p/v) seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC; 8,0% p/v).	66
Tabela 18. Designação de deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear de ^1H das amostras de amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M) e do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).	71
Tabela 19. Designação de deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do de amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M), do amido fermentado industrial seco com luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M) e do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC).	75
Tabela 20. Efeito da irradiação (dose = 100 joule/cm ²) com lâmpadas germicidas (λ = 253,7 nm) e luz negra (λ = 314 a 438 nm, 95% de luz UV-A) no desenvolvimento da propriedade de expansão de várias amostras de amidos fermentados industriais (AFI, 47% de umidade inicial).	82

Tabela 21. Volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado industrial Universo (25, 35 e 47% de umidade inicial) irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm² de luz ultravioleta.83

Tabela 22 Modelos de regressão do efeito da dose (joule/cm²) de luz ultravioleta A no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo nos níveis de umidade inicial de 25,35 e 47%.86

Tabela 23. Teores de amilose e valores de viscosidade intrínseca de amostras de amido fermentado Universo irradiadas com luz UV-A.90

Tabela 24. Áreas dos quatro picos principais dos difractogramas de raio-x dos amidos fermentados Universo, usadas como medida da cristalinidade relativa.94

Tabela 25. Propriedades de pasta (6,2% p/v) do amido fermentado Universo seco em estufa ou irradiado com dose de 25 joule/cm² de luz UV-A nos três teores de umidade inicial (25, 35 e 47 %U).94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de extração e de fermentação do amido de mandioca para a fabricação do polvilho azedo.	5
Figura 2. Mecanismo de fotodegradação da amilose.....	18
Figura 3. Principais reações que ocorrem durante a oxidação de amidos.	21
Figura 4. Oxidação da unidade glicopiranosil do amido com ácido periódico.....	22
Figura 5. Estrutura da unidade monomérica dos amidos dialdeídos.	23
Figura 6. Reação dos amidos dialdeídos com o íon bissulfito (A) e com reagente Girard T (B).	25
Figura 7. Estrutura conceitual do amido copolímero inserido.	28
Figura 8. Fotoxidação do amido é reação do bissulfito de sódio com os grupos aldeídos	57
Figura 9. Difractogramas de raio-x do amido nativo de mandioca e do polvilho azedo comercial (PAC).....	62
Figura 10. Difractogramas de raio-x do amido fermentado industrial de mandioca seco em estufa, com lâmpadas UV-A ou ao sol.....	62
Figura 11. Curvas viscoamilográficas (6,2% p/v) de amostras de amido de mandioca.....	64
Figura 12. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco em estufa.....	67
Figura 13. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco ao sol.	67
Figura 14. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco com lâmpadas de luz UV-A.....	68

Figura 15. Curvas viscoamilográficas (8,0%, p/v) em diferentes pH do polvilho azedo comercial.....	68
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).....	71
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).....	72
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C do amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).....	73
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do amido fermentado industrial de mandioca seco com lâmpadas de luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M).....	73
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).....	74
Figura 21. Espectro infravermelho do amido nativo industrial de mandioca.....	77
Figura 22. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco em estufa extraído com metanol (AFIE-M).....	77
Figura 23. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).....	78
Figura 24. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M).....	78
Figura 25. Espectro infravermelho do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).....	79
Figura 26. Espectro infravermelho diferencial do amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).....	79
Figura 27. Espectro infravermelho diferencial do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV extraído com metanol (AFIUV-M).....	80

Figura 28. Espectro infravermelho diferencial do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M)	80
Figura 29. Efeito do teor de umidade inicial no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.	84
Figura 30. Efeito de dose de energia ultravioleta A (UV-A) no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.	84
Figura 31. Efeito da dose de energia ultravioleta A (UV-A) e da umidade inicial no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.	85
Figura 32. Incremento do volume específico em função da umidade final do amido fermentado após irradiação com diferentes doses (joule/cm ²) de luz UV-A.	87
Figura 33. Valores de acidez titulável do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).	89
Figura 34. Valores de pH do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).	89
Figura 35. Difractogramas de raio-x de amostras de amido fermentado Universo seco em estufa e dos amidos condicionados a 25% de umidade inicial e irradiados com luz UV-A.	93
Figura 36. Difractogramas de raio-x de amostras de amido fermentado Universo seco em estufa e os amidos condicionados a 47% de umidade inicial e irradiados com luz UV-A.	93
Figura 37. Viscosidade máxima de pasta (6,2% p/v) do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).	95

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Espectro de emissão das lâmpadas de luz negra (95% de luz UV-A).....	113
Anexo 2. Espectro de emissão das lâmpadas germicidas.....	113
Anexo 3. Análise de variância dos volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado Universo (25, 35 e 47% de umidade inicial) irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm ² de luz UV-A	114
Anexo 4. Valores dos parâmetros viscoamilográficos (6,2%, pH 6,0) do amido fermentado Universo seco em estufa, sem ou com a adição de cloreto de mercúrio durante a realização do viscoamilograma.....	114

RESUMO

No presente trabalho foram levantadas evidências sobre modificações químicas que podem ocorrer no amido fermentado de mandioca durante a secagem ao sol, relacionadas com a propriedade de expansão do polvilho azedo. Também foram estudados os efeitos da exposição do amido fermentado de mandioca à radiação solar e à irradiação de lâmpadas de luz ultravioleta no desenvolvimento da propriedade de expansão. Esta propriedade foi avaliada através da determinação do volume específico dos biscoitos elaborados com o amido fermentado seco ao sol ou irradiado com luz ultravioleta (UV).

O uso de filtros durante a secagem ao sol do amido fermentado industrial úmido (AFIU) mostraram que a radiação solar de comprimento de onda superior a 443 nm não está envolvida na geração da propriedade de expansão.

Ensaio de secagem em estufa do AFIU, usando lâmpadas de luz UV-A ou de luz UV de comprimento de onda de 253,7 nm resultaram em produtos com propriedade de expansão.

Ensaio de extração soxhlet com metanol não prejudicaram a propriedade de expansão do AFIU seco ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV), sugerindo que os ácidos orgânicos presentes no amido e retirados pelo solvente não estão envolvidos com a propriedade de expansão. O aumento do pH natural de 3,8 para 7,0, o tratamento alcalino, e a adição de bissulfito de sódio durante o preparo do biscoito prejudicaram a propriedade de expansão do AFIS e do AFIUV. Essas amostras apresentaram características aniônicas fracas após tratamento com bissulfito de sódio, o que sugeriu a presença de grupos aldeídos. Por outro lado, as análises de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C não acusaram a presença de grupos carbonilas nesses amidos. Esses resultados sugerem que durante a secagem ao sol ou com lâmpadas UV-A do amido fermentado, o grânulo de amido tenha sido levemente oxidado com introdução de grupos aldeídos, os quais muito provavelmente estariam relacionados com a propriedade de expansão.

A viscosidade máxima Brabender das amostras AFIS e AFIUV diminuíram notadamente com o aumento do pH de 3,8 para 7,0, enquanto que a do amido seco em estufa (AFIE)

manteve-se praticamente inalterada. Testes com cloreto de mercúrio mostraram que a queda da viscosidade máxima não poderia ser atribuída à presença de enzimas amilolíticas, sendo portanto uma característica desses amidos possivelmente relacionada à presença de grupos aldeídos, os quais são suscetíveis à degradação em meio neutro (pH 7,0), resultando em valores menores de viscosidade.

As amostras de amidos fermentados secas ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A apresentaram menores valores de viscosidades intrínseca e de pasta Brabender (pH 3,8), em relação à amostra seca em estufa (AFIE), indicando a hidrólise desses amidos durante a secagem, o que se refletiu em aumento da cristalinidade relativa.

No desenvolvimento da propriedade de expansão de três amostras de amidos fermentados industriais (Ourominas, Timboré, Universo), as lâmpadas de luz UV-A (95% luz UV-A) apresentaram melhor desempenho em relação as lâmpadas germicidas ($\lambda = 254,7$ nm). Amostras desses amidos (47% umidade), irradiadas com luz UV-A (100 joule/cm²) produziram biscoitos de maiores volumes específicos que as amostras irradiadas, com igual dose, de luz UV de 253,7 nm, sendo determinadas diferenças significativas (Fisher, $p \leq 0,05$) para as amostras Ourominas e Universo. Independentemente do tipo de lâmpada usada, o amido fermentado Universo foi o que produziu os biscoitos de maiores volumes específicos.

A análise de variância dos volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado Universo irradiado com as lâmpadas de luz UV-A (95% de luz UV-A), em diferentes teores de umidade inicial, mostrou que os fatores umidade inicial, dose de energia e a interação umidade inicial-dose de energia exerceram efeitos significativos ($p = 0,0000$) no desenvolvimento da propriedade de expansão. Os biscoitos de maiores volumes específicos, superiores a 15 mL/g foram obtidos com o amido fermentado condicionado a 47% de umidade inicial e irradiado com doses de 100, 150 e 300 joule/cm².

SUMMARY

In the present work evidences about chemical modifications that can happen in fermented cassava starch during sun drying are discussed and related with the expansion property of sour cassava starch. The effects of the sun ray spectrum and the ones of the irradiation with ultraviolet light lamps on the development of the expansion properties of fermented cassava starch, are also discussed.

The expansion property was evaluated through the determination of the specific volume of biscuits elaborated with sun dried and with ultraviolet light (UV) irradiated fermented starch.

The use of filters during sun drying of the humid industrial fermented cassava starch (AFIU) showed that solar radiation in a wave length range superior to 443 nm does not cause the development of the expansion property.

Trials on artificial drying of AFIU, using irradiation with UV-A lamp or with UV light of wave length 253,7 nm resulted in products with expansion property .

Soxhlet extraction of sun-dried fermented cassava starch (AFIS) and UV-A lamp-dried fermented cassava starch (AFIUUV) with methanol, showed no detrimental effect on the expansion property, showing that organics acids removed by the solvent aren't really involved in the expansion property. The elevation of the natural pH-3.8 to 7.0, and a mild alkaline treatment and sodium bisulphite addition during the biscuit elaboration process caused prejudice to the expansion property of AFIS and AFIUUV. These samples presented weak anionic characteristic after being treated with sodium bisulphite, suggesting the presence of aldehyde functions. However, infrared analysis, as well as nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C) did not revealed the presence of carbonyl groups in those starches. Nevertheless, these results suggest that during sun drying and UV-A lamp irradiation of the fermented starch, the starch granule was slightly oxidized forming aldehyde groups, which are probably related with expansion property.

The maximum Brabender viscosity of the AFIS and AFIUUV samples decreased notably with increase of the natural pH-3,8 to 7,0, while the Brabender viscosity of oven-dried starch (AFIE) was practically unaffected. Tests with mercury chloride showed that the maximum

viscosity decrease cannot be attributed to the presence of amylolytic enzymes. Therefore, it is a characteristic of those starches (AFIS and AFIUV) that can be related to the presence of aldehyde groups which are degradable in a neutral pH (7,0) resulting in lower viscosity values.

Sun-dried fermented cassava starch (AFIS) and UV-A Lamp-dried fermented cassava starch (AFIUV) presented lower intrinsic and Brabender (at pH 3,8) viscosities values in relation to the oven-dried sample (AFIE), indicating the hydrolysis of those starches during drying. This was reflected in the increase of the relative crystallinity.

On the development of the expansion property of three industrial fermented cassava starches samples (Ourominas, Timboré, Universo), the performance of the UV-A lamps (95% UV-A light) was better than for the germicidal lamps ($\lambda = 254,7$ nm). These starches (47% humidity), irradiated with doses of 100 joule/cm² UV-A light, produced biscuits with higher specific volume than when irradiated with equal doses of UV light of 254,7 nm, but there were observed significant differences (Fisher, $p \leq 0,05$) only for Ourominas and Universo samples. Independently of the type of used lamp, the fermented starch Universo produced the biscuits of largest specific volumes.

The variance analysis of the biscuit's specific volumes elaborated with the fermented starch Universo, irradiated with UV-A lamp (95% of UV-A light) at different levels of initial humidity showed that the factors : initial humidity, energy doses and the interaction humidity initial-energy doses had significant effects ($p = 0,0000$) in the development of expansion property. The biscuits of larger specific volume, superior than 15 mL/g, were obtained with fermented starch conditioned at 47% initial humidity and irradiated with UV dose of 100, 150 and 300 joule/cm².

1- INTRODUÇÃO

O polvilho azedo é um amido modificado, que se obtém da fermentação natural do amido de mandioca durante um período de 3 a 40 dias (WESTBY & CEREDA, 1994) seguida da secagem ao sol. Na América Latina, depois do Brasil, a Colômbia é a maior produtora deste amido, chamado localmente de "almidón agrio".

A principal propriedade funcional do amido fermentado de mandioca seco ao sol (polvilho azedo) é a expansão. Por tal motivo, este amido é usado no preparo de produtos "panificáveis" de aparência expandida, como o biscoito de polvilho e o pão de queijo. Na formulação destes dois produtos não se inclui qualquer tipo de fermento biológico ou agentes químicos de crescimento, sendo que a expansão acontece durante o assamento dos produtos.

Durante a fermentação do amido de mandioca desenvolve-se uma grande variedade de microorganismos, sendo alguns produtores de ácidos orgânicos (CEREDA, 1987), principalmente, de 2 a 5 átomos de carbono (ALARCÓN, 1991; CEREDA & BONASSI, 1985; CÁRDENAS & BUCKLE, 1980), com predomínio do ácido láctico, que ao final da fermentação, tradicionalmente de 30 dias, apresenta teores de 6,45 a 9,45 g/Kg (DUFOUR et al., 1996). A fermentação tem sido caracterizada como láctica fermentativa, com predomínio dos gêneros *Lactobacillus*, *Leuconostoc* e *Lactococcus* (GÓMEZ et al., 1994; CARVALHO et al., 1994), muitos deles com atividade amilolítica (GÓMEZ et al., 1994). A exocorrosão e os pequenos furos observados em alguns grânulos do amido fermentado seco ao sol, respectivamente, por microscopias ótica (CEREDA, 1987) e eletrônica de varredura (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; PLATA-OVIEDO, 1991) constituem evidências de um fraco ataque enzimático. Desta forma, pode-se inferir que durante a fermentação o grânulo de amido é modificado tanto, pela ação dos ácidos orgânicos, como por enzimas amilolíticas.

Em estudo sobre a modificação do amido de mandioca com ácido clorídrico ou com ácidos orgânicos (PLATA-OVIEDO, 1991), seguida de secagem em estufa (45°C) ou ao sol, foi verificado que o amido tratado com ácidos orgânicos e seco ao sol apresentou a propriedade de expansão. Os biscoitos obtidos com o amido tratado com ácido láctico tiveram os maiores volumes específicos, sendo, no entanto, inferiores aos dos biscoitos feitos com polvilho azedo. Estes resultados mostraram que a fermentação tradicional do amido de mandioca poderia ser substituída pelo tratamento químico do amido.

Na produção do polvilho azedo é feita a secagem ao sol do amido fermentado, normalmente por 7 a 16 horas, o que representa de 1 a 2 dias de exposição ao sol, dependendo das condições climáticas. Esta secagem constitui um fator limitante da sua produção, principalmente pelo grande espaço físico requerido e pela dependência das condições climáticas (chuva) e da intensidade de luz solar. Métodos artificiais de secagem, usando secadores tipo "flash dryer" ou estufa, foram testados, sem sucesso, por produtores de polvilho azedo, o que resultou produtos sem propriedade de expansão. Estes resultados foram posteriormente confirmados por DUFOUR et al. (1996) e BRABET et al. (1996) que constataram a pobre propriedade de expansão do amido fermentado seco em estufa.

DUFOUR et al. (1994), estudaram a secagem ao sol do amido fermentado de mandioca usando filtros seletivos. Foi encontrado que as radiações ultravioleta A (315-400 nm) e infravermelho (800-10000 nm) da radiação solar não contribuíram na propriedade de expansão. Ao contrário, as radiações nos intervalos ultravioleta B (280-315 nm) e ultravioleta C (100-280 nm), foram responsáveis pela propriedade de expansão do amido fermentado seco ao sol. Segundo os mesmos autores, o amido fermentado apresentou a propriedade de expansão, quando irradiado com luz ultravioleta a 254 nm ou com luz ultravioleta B.

NUNES & CEREDA (1994) demonstraram que biscoitos feitos com amido de mandioca hidrolisado com ácido láctico e irradiado com luz ultravioleta a 253,7 nm (lâmpada germicida de 30W, C30T8) por 96 horas apresentaram volumes específicos altos (17,26 mL/g) similares àqueles dos biscoitos (17,82 mL/g) feitos com o mesmo amido hidrolisado seco ao sol.

O amido nativo de mandioca seco ao sol e o amido fermentado de mandioca seco em estufa apresentam uma pobre propriedade de expansão (DUFOUR et al., 1996). Por outro lado, o amido fermentado de mandioca (DUFOUR et al., 1994; DUFOUR et al., 1996) e o amido de mandioca tratado com ácidos orgânicos apresentam a propriedade de expansão quando secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV, sugerindo que a propriedade de expansão resulta de alguma modificação do amido causada pela luz UV (do sol ou das lâmpadas) na presença de ácidos orgânicos.

Em trabalho realizado por PLATA-OVIEDO (1991), a propriedade de expansão dos amidos tratados com ácidos orgânicos e secos ao sol foi mantida mesmo após processo de reumidificação e secagem em estufa. Este resultado indicou a possibilidade da ocorrência de uma modificação química nesses amidos relacionada com a propriedade de expansão.

O objetivo principal do presente trabalho foi levantar novas evidências sobre modificações químicas que possam ocorrer no amido fermentado durante a secagem ao sol relacionadas com a propriedade de expansão. Também, foram estudados os efeitos das faixas do espectro da luz solar, e da irradiação com lâmpadas de luz ultravioleta do amido fermentado com diferentes teores de umidade no desenvolvimento da propriedade de expansão.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Definição de polvilho azedo

Neste trabalho, entende-se por polvilho azedo, o amido fermentado naturalmente ou com o uso de inóculos, seco ao sol ou com lâmpadas de luz ultravioleta, que se caracteriza por apresentar a propriedade de expansão. Esta propriedade se manifesta durante o assamento de massas de biscoitos formuladas a base de polvilho azedo, as quais não contém agentes de crescimento, biológicos ou químicos. Os biscoitos de polvilhos resultantes são produtos de natureza expandida, similar aos extrudados.

2.2 - Processo de fabricação do polvilho azedo

O esquema processo de fabricação normalmente adotado pelas indústrias de polvilho azedo é apresentado na Figura 1. O processo consiste no recebimento das raízes, lavagem, decascamento, ralagem e peneiragem da massa, sob água corrente, para a extração do amido. O amido extraído, separado da água por decantação em tanques, planos inclinados ou por centrifugação é submetido a fermentação natural. A fermentação do amido pode ser feita em qualquer recipiente, desde o popular tanque de madeira a tanques de alvenaria revestidos ou não de azulejos (RAMIREZ-ASQUIERI, 1990; WESTBY & CEREDA, 1994). Após a fermentação, o amido é retirado dos tanques, quebrado em pedaços pequenos e colocado sobre esteiras de bambu para a secagem ao sol e ao vento (NAKAMURA, 1975).

No processo de fabricação do polvilho azedo, as etapas de fermentação do amido e a secagem ao sol são as mais importantes, devido a que nessas etapas podem acontecer modificações na estrutura do grânulo de amido, causadas pela hidrólise ácido-enzimática durante a fermentação e pela radiação solar durante a secagem ao sol, relacionadas com a propriedade de expansão.

2.2.1 - Fermentação do amido

O amido é fermentado em tanques à sombra ou expostos ao sol, ficando coberto inicialmente por uma camada de água de cerca de 20 cm, a qual diminui com o decorrer do tempo. Segundo alguns autores, o tempo de fermentação pode variar de 3 (BROMELIUS, 1940) a 20 dias (SILVEIRA, 1956). Nas regiões produtoras de Minas Gerais, o tempo médio de fermentação é de 30 a 40 dias, chegando a 60 dias no início da safra (CEREDA, 1987). No entanto, foi citado que a fermentação do amido pode ser de até um ano (WESTBY & CEREDA, 1994).

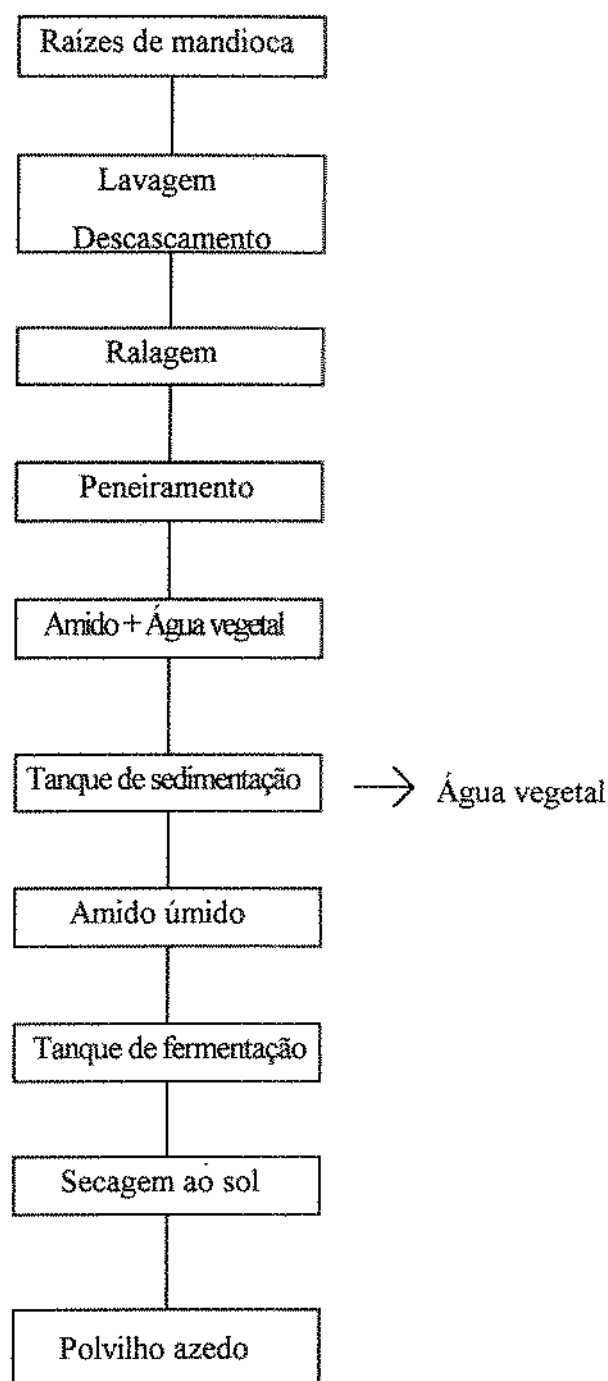


Figura 1. Esquema do processo de extração e de fermentação do amido de mandioca para a fabricação do polvilho azedo.

Adaptado de CARVALHO (1994)

O tempo de fermentação é muito difícil de ser determinado. A maioria dos produtores de polvilho azedo determinam empiricamente o tempo de fermentação através da elaboração de biscoitos com amostras de amido fermentado retiradas dos tanques e secas ao sol. Se o volume for considerado “bom”, o amido fermentado estará pronto para ser secado (WESTBY &

CEREDA, 1994). Usando esta metodologia no acompanhamento da fermentação do amido em indústria de polvilho azedo, PEREIRA (1994) obteve os biscoitos de maior expansão com o amido fermentado por 13 dias (13,70 mL/g), observando-se declínio da mesma com o aumento do tempo de fermentação (6,94 mL/g; 28 dias). Por outro lado, RAMIREZ-ASCHERI (1992) observou aumento da expansão do biscoito até os 30 dias de fermentação (16,67 mL/g), seguido de decréscimo. Aos 40, 50 e 55 dias de fermentação os volumes específicos dos biscoitos foram de, respectivamente, 12,05, 6,75 e 5,40 mL/g.

A fermentação se caracteriza pela formação de gás e o desenvolvimento de aroma forte característico (WESTBY & CEREDA, 1994), queda acentuada do pH, de aproximadamente 7,0 para 4,3 (CARVALHO, 1994) a 3,5 (BRABET et al., 1996) e aumento da acidez titulável (CEREDA, 1987; CARVALHO, 1994). O abaixamento do pH e o aumento da acidez titulável são resultados da forte atividade microbiana com concomitante produção dos ácidos, láctico, butírico, acético e propiônico, (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CEREDA & BONASSI, 1985, ALARCÓN, 1991), com predomínio do ácido láctico, representando 60% (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; ZAPATA et al., 1991) a 80% (CEREDA, 1987; GIRAUD & RAIMBAULT, 1991) dos ácidos orgânicos totais. Segundo DUFOUR et al. (1996), ao final da fermentação (33 dias) de três amostras de amido de mandioca o teor de ácido láctico foi de 6,45 a 9,45 g/Kg de amido.

Em estudo sobre a caracterização da microbiota durante a fermentação (36 dias) do amido de mandioca, CARVALHO (1994) observou o predomínio das bactérias ácido-láticas, com destaque para os gêneros *Lactobacillus*, *Leuconostoc* e *Lactococcus* (Tabela 1). O gênero *Leuconostoc* predominou no início da fermentação (1-10 dia) enquanto que os *Lactobacillus* predominaram do 13 ao 36 dias de fermentação, estando este último presente durante todo o processo fermentativo.

Segundo CARVALHO (1994), dos 590 microrganismos isolados, 60 mostraram capacidade de hidrolisar o amido (Tabela 1), dos quais 23 corresponderam a *Bacillus sp*, 14 a *Corynebacterium sp*, 13 a leveduras e 10 a bactérias, concordando com ZAPATA et al. (1991) que, em estudo sobre a fermentação do amido de mandioca, observaram cepas *Bacillus*, *Lactobacillus*, cocos e leveduras com atividade amilolítica. Por outro lado, CEREDA (1987) observou no início da fermentação do amido a presença do gênero *Bacillus*, com predomínio do *Bacillus subtilis* de reconhecida atividade amilolítica, enquanto GOMEZ et al. (1994) isolaram bactérias ácido-láticas com capacidade amilolítica pertencentes aos gêneros *Lactobacillus* e *Lactococcus*.

Tabela 1. Gêneros e grupos microbianos isolados durante a fermentação do amido de mandioca.

Gêneros ou grupos	Números/ Porcentagem	Microrganismos com atividade amilolítica
<i>Lactobacillus</i>	189/32,0	1
<i>Leuconostoc</i>	124/21,0	1
<i>Lactococcus</i>	74/12,6	1
<i>Pediococcus</i>	35/5,9	--
<i>Streptococcus</i>	5/0,8	--
<i>Enterococcus</i>	49/8,3	3
<i>Staphylococcus</i>	7/1,2	2
<i>Micrococcus</i>	7/1,2	2
<i>Bacillus</i>	28/4,7	23
<i>Corynebacterium</i>	18/3,1	14
Leveduras	13/2,2	13
Gram-negativos	18/3,1	--
Perdidas	23/3,9	--
TOTAL	590/100	60

Fonte: CARVALHO (1994)

Portanto, pode inferir-se que durante a fermentação do amido, o grânulo de amido é modificado tanto pela ação dos ácidos orgânicos como pelas enzimas amilolíticas.

Apesar da presença de um grande número de microrganismos com atividade amilolítica, observações por microscopia ótica (CEREDA, 1987) e eletrônica de varredura (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980, PLATA-OVIEDO, 1991) informam sobre as presenças de exocorroção e de pequenos furos em alguns grânulos do amido fermentado, indicativos de um fraco ataque enzimático.

Os grânulos de amido de mandioca, por apresentarem superfície lisa, mostram resistência natural às enzimas amilolíticas (FRANCO et al., 1988; FANNON et al, 1992) e quando submetidos à ação de α -amilase e/ou amiloglicosidase sofrem um ataque na superfície (exocorroção), como se os grânulos fossem "dissolvidos" (FRANCO & CIACCO, 1995). Os poucos grânulos exocorroídos observados em amostras de amido fermentado de mandioca podem ser grânulos que resistiram ao efeito de "dissolução" causado pelo ataque das enzimas amilolíticas.

2.2.2.- Secagem do amido

Nas indústrias de polvilho azedo, o amido fermentado é retirado dos tanques de fermentação, quebrado em pedaços pequenos e colocado sobre esteiras de bambu para secagem ao sol e ao vento (NAKAMURA, 1975) pelo tempo de 7 a 16 horas, que representam 1 ou 2 dias de exposição ao sol, dependendo das condições climáticas (chuvas, intensidade da radiação solar, etc.). Segundo WESTBY & CEREDA (1994), se a secagem ultrapassar dois dias, o produto obtido é de qualidade pobre.

A secagem ao sol do amido fermentado, além de influenciar a qualidade do polvilho azedo, constitui um fator limitante da produção, devido principalmente ao grande espaço físico requerido. Em Minas Gerais, o maior produtor de polvilho azedo, em determinada safra processou de 100-120 toneladas de raízes/dia (25-30 toneladas de amido/dia), a área de secagem de 1,5 hectares, mostrou-se insuficiente para a secagem de todo o produto fermentado; por tal motivo parte do amido extraído, foi seco artificialmente e posteriormente fermentado (WESTBY & CEREDA, 1994). A secagem ao sol também apresenta o inconveniente de perdas ocasionadas durante o recolhimento do produto, perante a ameaça de chuva. Visando solucionar esses inconvenientes, produtores de polvilho azedo têm usado secadores tipo "flash" ou estufa na secagem do amido fermentado, no entanto, a aplicação desses métodos resultaram em produtos sem propriedade de expansão (CARVALHO, 1993)¹.

2.3 - Propriedade de expansão do polvilho azedo: importância da fermentação e da secagem ao sol

Testes de produção de biscoitos têm mostrado que o amido nativo seco ao sol (NAKAMURA, 1975) não apresenta a propriedade de expansão. Testes de secagem artificial do amido fermentado de mandioca usando secadores tipo "flash" ou estufa, realizados por produtores de polvilho azedo resultaram em amido seco sem propriedade de expansão, enquanto que o mesmo amido fermentado seco ao sol apresentou a referida propriedade (CARVALHO, 1993)¹. Este resultado foi posteriormente verificado por DUFOUR et al. (1996) que constataram a pobre propriedade de expansão do amido fermentado seco em estufa.

¹CARVALHO, B.R. Comunicação pessoal, 1993.

Os resultados acima citados mostram claramente que a fermentação e a secagem ao sol são os fatores que desempenham papéis fundamentais no desenvolvimento da propriedade de expansão.

2.3.1 - Substituição da fermentação

De maneira geral, as pesquisas sobre a substituição da fermentação tem apontado o uso de ácidos minerais, orgânicos e enzimas no tratamento do amido de mandioca.

CÁRDENAS & BUCKLE (1980) trataram o amido nativo com soluções diluídas (0,5-1,0% v/v) de ácidos orgânicos (lático, acético, butírico) ou com misturas binárias ou terciárias destes ácidos, por períodos de 10 a 20 dias. Após esse período, as amostras foram secas em estufa e usadas na elaboração de "pan de yuca" obtendo-se um produto pouco expandido quando comparado com o "pan de yuca" tradicional elaborado com amido fermentado seco ao sol.

CAMARGO et al. (1988), hidrolisaram o amido nativo industrial com ácido clorídrico (2 M por 20 min a 8 h) ou com ácido acético (2M por 30 a 90 min) ou com α -amilase do *Bacillus subtilis* (0,6 a 20 mg/g de amido por 60 a 120 min) seguida da adição, ou não, de dióxido de carbono ou ácido lático ou ácido propiônico. Os autores avaliaram a propriedade de expansão desses amidos hidrolisados secos em estufa (30°C), através da elaboração de biscoitos. Foi observado que, apesar de alguns amidos hidrolisados apresentarem certo poder de expansão, este não foi suficiente para produzir biscoitos expandidos, crocantes e com estrutura alveolar interna similar ao biscoito de polvilho azedo. No entanto, esta pesquisa apontou que a hidrólise excessiva do amido não favorece a propriedade de expansão.

PLATA-OVIEDO (1991) estudou os efeitos da modificação ácida (HCl ou ácidos orgânicos) e do tipo de secagem (estufa 45°C ou ao sol) no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido nativo de mandioca industrial. Foi observado que as amostras hidrolisadas com HCl (0,1-1,0 N por 0,5 a 4 h), secas em estufas ou ao sol e as amostras de amidos tratadas com os ácidos, acético, lático ou propiônico (0,3 e 2,0% v/p por 10 e 60 min) ou com misturas binárias ou terciárias desses ácidos e secas em estufa não apresentaram a propriedade de expansão, produzindo biscoitos duros, sem estrutura alveolar interna e com volumes específicos na faixa de 2,35 a 3,38 mL/g, valores bem próximos ao do biscoito (2,73 mL/g) elaborado com amostra de amido nativo industrial. Segundo PLATA-OVIEDO (1991), quando os amidos tratados com ácidos orgânicos foram seco ao sol observou-se grande incremento na propriedade de expansão, produzindo biscoitos relativamente crocantes, com estrutura alveolar interna e de

volumes específicos de 4,74 a 9,79 mL/g. O mesmo autor informa que, considerando-se apenas o tipo de ácido orgânico, o amido modificado com o ácido láctico foi o que produziu o biscoito de maior volume específico. A referida pesquisa mostrou que a fermentação do amido pode ser substituída pelo tratamento com ácidos orgânicos e que a radiação solar desempenha papel importante no desenvolvimento da propriedade de expansão.

PLATA-OVIEDO (1991), ao submeter amostras de amido tratado com ácido láctico seco ao sol e polvilho azedo ao processo de reumidificação e secagem em estufa, observou que não houve perda da propriedade de expansão, sugerindo que as mudanças que determinam esta propriedade, induzidas pela radiação solar, são irreversíveis, sendo presumivelmente de natureza química.

PLATA-OVIEDO (1992)² tratou amostras de 200 g de amido de mandioca nativo industrial, por 18 horas a temperatura ambiente, com 500 mL de soluções contendo 0,017 moles dos seguintes ácidos orgânicos: heptanóico, octanóico, nonanóico, decanóico, benzoico, cítrico, tartárico, málico e oxálico. Os amidos hidrolisados, secos em estufa, produziram biscoitos com valores de volumes específicos na faixa de 3,3 a 3,9 mL/g, enquanto que esses mesmos amidos, após secagem ao sol, apresentaram a propriedade de expansão produzindo biscoitos altamente expandidos, com volumes específicos na faixa de 10,30 a 17,50 mL/g. O biscoito de maior volume foi o elaborado com o amido tratado com ácido tartárico (17,5 mL/g), seguido pelo cítrico (16,9 mL/g), málico (16,5 mL/g), heptanóico (15,4 mL/g), octanóico (15,2 mL/g), nonanóico (15,0 mL/g), decanóico (15,0 mL/g), benzoico (13,5 mL/g) e oxálico (10,3 mL/g). Quando os amidos tratados com os ácidos tartárico, benzoico ou octanóico e secos ao sol foram submetidos ao processo de reumidificação e secagem em estufa, a propriedade de expansão desses amidos não foi prejudicada. Esses resultados confirmaram os resultados anteriormente obtidos por PLATA-OVIEDO (1991).

Resultados similares foram também obtidos por NUNES & CEREDA (1994) ao submeterem o amido de mandioca (cultivar Branca de Santa Catarina) hidrolisado com ácido láctico aos processos de secagem em estufa ou ao sol, obtendo biscoitos com volumes específicos, respectivamente de 4,64 e 17,82 mL/g.

² PLATA-OVIEDO, M. Não publicado, 1992.

PIZZINATO & MAGNO (1996) submeteram o amido de mandioca nativo industrial a duplo tratamento hidrolítico, inicialmente com α -amilase de origem bacteriana por 20 e 80 minutos e em seguida com duas misturas dos ácidos: acético, propiônico, butírico e lático, em diferentes proporções, por 10 e 60 minutos. Após secagem ao sol os amidos hidrolisados produziram biscoitos de volumes específicos maiores (3,47 a 7,05 mL/g), em relação ao amido nativo (2,68 mL/g).

Recentemente PEREIRA et al. (1997) mostraram que o tratamento do amido de mandioca com suco de limão pode substituir a fermentação natural do amido ou a induzida com inóculos bacterianos isolados da fermentação natural. Em ensaios de laboratório, o amido foi fermentado naturalmente, inoculado com cepas bacterianas (*Bacillus sp* ou *Leuconostoc dextranicum* ou *Lactobacillus sp* ou *Streptococcus*) ou tratado com suco de limão (1,1 mL/Kg de amido), no qual o ácido cítrico é o principal ácido. Após secagem ao sol dos amidos, o amido tratado com o suco de limão produziu os biscoitos de maiores valores de expansão, enquanto que o amido fermentado naturalmente (controle) produziu os biscoitos com menores valores de expansão.

2.3.2 - Substituição da secagem ao sol

Os estudos da substituição da secagem ao sol dos amidos, fermentado ou hidrolisado com ácidos orgânicos estão baseados no uso de lâmpadas de luz UV.

DUFOUR et al. (1994) relataram que a irradiação do amido fermentado de mandioca com luz de 254 nm resultou em amido com propriedade de expansão.

NUNES & CEREDA (1994) estudaram o efeito da secagem com lâmpadas germicida (C30T8-30W, $\lambda=273,7$ nm) no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido de mandioca hidrolisado com ácido lático, e observaram que o amido hidrolisado irradiado por 96 horas produziu biscoitos com volumes específicos de 17,46 mL/g, similares aos dos biscoitos (17,82 mL/g) elaborados com o amido hidrolisado seco ao sol.

BRABET et al. (1996) conduziram experiências de secagem do amido fermentado em estufa (40°C) munida com uma lâmpada de luz UV (Cole Palmer, G-09817-20, 4W, 254 e 366 nm) por períodos de 8 e 16 dias. Após 8 e 16 dias de irradiação com luz UV, o amido fermentado apresentou poder de expansão, respectivamente de 3,94 e 4,95 mL/g ($\lambda = 254$ nm) e de 3,78 e 4,75 mL/g quando irradiado com luz de 366 nm. Estes valores de expansão foram superiores aos

do amido fermentado seco em estufa (2,46-3,18 mL/g), porém inferiores em relação ao amido fermentado seco ao sol por 8 horas (6,82 mL/g).

2.4 - Efeito da fermentação e da secagem ao sol em propriedades físico-químicas do amido de mandioca

Na fermentação do amido de mandioca o grânulo é hidrolisado tanto pelos ácidos orgânicos (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CEREDA & BONASSI, 1985, ALARCÓN, 1991) como pela atividade amilolítica de bactérias ácido-láticas. (CARVALHO, 1994; GOMEZ et al., 1994). Observações por microscopia ótica (CEREDA, 1987) e eletrônica de varredura (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; PLATA-OVIEDO, 1991) mostraram evidências de fraco ataque enzimático, caracterizado pela presença de alguns grânulos levemente erodidos ou com pequenos furos na superfície.

RAMIREZ-ASQUIERI (1990) determinou valores de viscosidade intrínseca de 1,76 e 1,88 dL/g para polvilhos azedos fermentados naturalmente em laboratório (bequers 500 mL), e PLATA-OVIEDO (1991) valores de 0,75 e 1,23 em duas amostras de polvilhos azedos comerciais. Ambos os autores responsabilizaram o efeito hidrolítico da fermentação pelos baixos valores de viscosidade intrínseca dos polvilhos azedos, em relação aos amidos nativos, que apresentam valores na faixa de 2,15 a 2,57 mL/g (RAMIREZ-ASQUIERI, 1990; FRANCO et al., 1988; CIACCO & D' APPOLONIA, 1976; PLATA-OVIEDO & CAMARGO, 1995).

O efeito hidrolítico isolado da fermentação pode ser observado ao comparar a viscosidade intrínseca do amido nativo de mandioca (2,15 a 2,57 mL/g) contra o valor de aproximadamente 1,9 mL/g do amido fermentado por 33 dias e seco em estufa (MESTRES & ROUAU, 1997).

Sabe-se que a secagem ao sol (item 2.3) desempenha um papel importante no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado, o qual pode implicar em alterações nas macromoléculas do amido. Segundo MESTRES & ROUAU (1997), o amido fermentado por 33 dias e seco ao sol por 2 horas apresentou valor de viscosidade intrínseca próximo de 1,2 dL/g, contra 1,9 dL/g da amostra seca em estufa. Após 8 horas de secagem ao sol a viscosidade do amido desceu para valor próximo de 1,0 dL/g. Segundo os autores estes resultados indicam em princípio, a hidrólise do amido durante a secagem ao sol, e que os baixos valores de viscosidade intrínseca dos amidos fermentados secos ao sol (polvilho azedo) são os resultados dos efeitos da fermentação e da secagem.

No mesmo trabalho, MESTRES & ROUAU (1997) não detectaram diferenças nos teores de açúcares redutores entre amostras de amidos fermentados (33 dias) e secos em estufa, incubadas a pH 7,0, na ausência ou presença de cloreto de mercúrio. Com base nestes resultados os autores concluíram que a queda da viscosidade intrínseca durante a secagem ao sol do amido fermentado não poderia ser atribuída a ação de enzimas amilolíticas procedentes da etapa de fermentação do amido. Os autores levantaram duas hipóteses para explicar a queda da viscosidade intrínseca do amido durante a secagem ao sol: (a) depolimerização oxidativa do amido e (b) oxidação do amido com introdução de grupos carboxilas, que com o aumento das cargas negativas poderiam alterar a conformação das macromoléculas no solvente. Ambas as oxidações seriam catalisadas pela radiação solar.

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

A fermentação e a secagem ao sol introduzem grandes mudanças nas propriedades de pasta do amido de mandioca. Estudos viscoamilográficos têm mostrado que os polvilhos azedos apresentam menores valores de temperatura de pico, viscosidade máxima, viscosidades a temperaturas de 95°C (inicial e final), 50 e 30°C em relação ao amido nativo de mandioca (NAKAMURA, 1975; CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CAMARGO et al., 1988; RAMIREZ-ASQUIERI, 1990; PLATA-OVIEDO, 1991). Os menores valores de viscosidade de pasta dos polvilhos azedos durante todo o ciclo de aquecimento indicam maiores, solubilidade e fragilidade dos grânulos desses amidos perante ao esforço mecânico, quando comparado como o amido nativo.

O tipo de secagem (estufa ou ao sol) do amido fermentado de mandioca exerce grande influência nas propriedades de pasta desse amido. A secagem ao sol confere ao amido as propriedades de pasta características do polvilho azedo (BRABET & DUFOUR, 1993; PLATA-

OVIEDO & CAMARGO, 1994) enquanto a secagem em estufa não causa modificações apreciáveis, apresentando, este último amido, valores de viscosidades e perfis viscoamilográficos muito similares aos do amido nativo. Resultados similares foram obtidos por NUNES & CEREDA (1994) com o amido de mandioca hidrolisado com ácido láctico e seco em estufa ou com lâmpada de luz UV de 253,7 nm. Estes pesquisadores relataram que o amido hidrolisado e seco com lâmpada de luz UV de 253,7 nm ou seco em estufa apresentaram, respectivamente, propriedades de pasta similares às do polvilho azedo e amido nativo.

O amido nativo de mandioca apresenta valores de viscosidade máxima de pasta maiores no pH 7,0, observando-se ligeiro decréscimo com a diminuição do pH para 4,0 ou 3,5 (ROSENTHAL & NAKAMURA, 1973; NUMFOR et al., 1995), devido à hidrólise do amido no meio ácido. No entanto, o comportamento observado para o polvilho azedo foi diferente. Segundo WOSIACKI et al. (1992), o polvilho azedo apresentou maior valor de viscosidade máxima de pasta em pH 3,0, enquanto que nos pH 5,0 e 6,0 foi observado decréscimos de aproximadamente 10%, em relação à viscosidade-pH 3,0. Estes resultados foram posteriormente confirmados por MESTRES & ROUAU (1997). Segundo estes últimos pesquisadores, com o aumento do pH 4,0 para 10,0, o amido fermentado seco ao sol apresentou queda na viscosidade máxima, de 160 para 35 unidades RVA, sendo a taxa da queda mais acentuada no segmento de pH 4,0 a 7,0, respectivamente, de 160 para 60 unidades RVA. Por outro lado, o amido fermentado seco em estufa não apresentou alterações significativas nessa propriedade.

MESTRES & ROUAU (1997) ao não detectarem atividade amilolítica nos amidos fermentados, levantaram a hipótese do amido fermentado seco ao sol sofrer uma degradação oxidativa durante a realização do amilograma. No entanto, com o uso dos agentes antioxidantes, ácido ascórbico (50 g/Kg de amido) ou galato de propila (13-125 g/Kg de amido) não foi possível evitar a queda na viscosidade máxima, com o aumento do pH, a qual foi de aproximadamente de 60 unidades RVA no pH 7,0. Segundo esses autores, a queda da viscosidade máxima não é produto de um "artefato", sendo na verdade uma propriedade inerente do amido fermentado seco ao sol. Baseados nestes resultados, os autores levantaram a hipótese da modificação química do amido, provavelmente uma depolimerização oxidativa, causada pelas ações conjuntas da fermentação e da secagem ao sol. No entanto, foi sugerido a necessidade de confirmação dessa hipótese e estudar como essa modificação poderia incrementar o poder de expansão do polvilho azedo.

Para o amido de mandioca nativo têm sido determinados padrões de cristalinidade tipo A (FRANCO et al., 1988; RAJA, 1992; FRANCO & CIACCO, 1992; FERNÁNDEZ et al., 1996) ou tipo C (DREHER & BERRY, 1983; CAMARGO et al., 1988; ZOBEL, 1988; PETRUCCELLI et al., 1993; PLATA-OVIEDO & CAMARGO, 1995), sendo considerado, o difractograma tipo C, uma mistura dos padrões A e B (FRENCH, 1984). No polvilho azedo foi determinado o padrão tipo C (CAMARGO et al., 1988; PETRUCCELLI et al., 1993; PLATA-OVIEDO & CAMARGO, 1995).

Amidos submetidos a hidrólise com HCL 2-2,2 N, por tempos de 5 a 40 dias (30 a 45°C), apresentam difractogramas com intensidades de pico maiores que os difractogramas dos respectivos amidos nativos (ROBIN et al., 1974; BIALIDERIS et al., 1981; BULEÓN et al., 1987; RAJA, 1994), o que foi associado com a hidrólise preferencial da região amorfa do grânulo de amido (ROBIN et al., 1974). Comportamento similar foi observado no amido de mandioca após hidrólise com HCL 0,5 N por tempos de 4, 8 e 12 horas, a temperatura de 45°C (BARBASSA et al., 1997) ou quando hidrolisado com α -amilase e/ou amiloglicosidase, por tempo de 36 horas a temperatura de 37°C (FRANCO et al., 1988; FRANCO & CIACCO, 1992).

No entanto, apesar do prolongado tempo de fermentação ao qual o amido de mandioca é submetido, CAMARGO et al. (1988) não encontraram diferenças nas intensidades dos picos do difractograma do polvilho azedo em relação ao difractograma do amido não fermentado. Por outro lado PLATA-OVIEDO & CAMARGO (1995), ao compararem difractogramas de amostras comerciais de amido nativo e de polvilhos azedos (Caribe e Cruzeiro do Sul) observaram aumento da intensidade de um pico [17° (2θ)] do difractograma do polvilho azedo Cruzeiro do Sul, em relação ao amido nativo industrial.

Segundo NUNES & CEREDA (1994), em relação ao difractograma do amido de mandioca nativo, o amido de mandioca hidrolisado com ácido láctico e irradiado com luz UV de 253,7 nm apresentou aumento na intensidade dos picos e mudança no padrão de cristalinidade, enquanto que o amido hidrolisado e não irradiado apresentou diminuição na intensidade dos picos. No entanto, resultados diferentes foram obtidos por PLATA-OVIEDO (1991) em amostras de amido de mandioca hidrolisadas com ácidos orgânicos. Segundo esse autor, não houve diferenças entre as intensidades dos picos dos difractogramas das amostras hidrolisadas, secas ao sol ou em estufa, e do amido nativo. Entretanto, independentemente do tipo de secagem, os

tratamentos do amido nativo com ácidos orgânicos causaram mudança no tipo de difractograma, passando de C para A.

Estudos sobre a suscetibilidade do polvilho azedo à hidrólise enzimática ou ácida indicaram não haver diferenças em relação ao amido não fermentado. Segundo CAMARGO et al. (1988), tanto o amido não fermentado como o polvilho azedo apresentaram suscetibilidades similares ao ataque da α -amilase (*Bacillus subtilis*), a hidrólise com HCl (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, e 2,5 M) por período de 5 dias (35°C) causou, em ambos os amidos, o mesmo grau de solubilização para uma determinada concentração, sugerindo que esses amidos apresentam o mesmo nível de cristalinidade e com similar acessibilidade. Resultados semelhantes foram obtidos por FRANCO & TAVARES (1997). Segundo estes autores, em relação ao tempo de hidrólise o tratamento com HCl 2,2 N até por 10 dias (35°C) causou o mesmo grau de hidrólise no amido nativo e no polvilho azedo.

Independentemente do teor de amilose determinado, os resultados mostram teores de amilose similar entre o amido não fermentado e o polvilho azedo. CAMARGO et al. (1988) determinaram nos amidos não fermentados e nos polvilhos azedos das indústrias A, B, C e D, teores de amilose, respectivamente de 17,2 e 17,6%, 19,0 e 18%, 19,4 e 19,1% e 17,4 e 17,6%. PLATA-OVIEDO (1991) determinou, em duas amostras comerciais de polvilhos azedos e em uma amostra de amido nativo industrial, respectivamente, teores de amilose de 25,4-25,6% e 26,90%. Estes resultados indicaram que a hidrólise do amido durante a fermentação não foi suficientemente drástica para causar diminuição no teor de amilose. Por outro lado, FRANCO & CIACCO (1992) relataram que os teores de amilose dos amidos nativos de mandioca (26,90%) e milho (31,13%) foram similares aos dos amidos de mandioca e milho hidrolisados (respectivamente 26,60 e 30,70%) com α -amilase/amiloglicosidase (36 horas a 37°C).

2.5 - Fotodegradação de amidos

Os primeiros estudos sobre a fotodegradação do amido foram realizados no período de 1911 a 1913, por MASSOL e BIELECKI & WURMSER, o qual implica na irradiação do amido em dispersão aquosa com lâmpadas de vapor de mercúrio, na presença de um ácido mineral como catalisador (TOMASIK & ZARANYIKA, 1995). Segundo MASSOL citado por PHILLIPS (1963), a irradiação com lâmpadas UV de uma solução diluída de amido (0,2 a 1,0%) resultou na perda gradual da coloração azul na presença de iodo e no incremento do poder redutor da dispersão. De acordo com

BIELECKI & WURMSER, citado por PHILLIPS (1961), a hidrólise foi acompanhada com parcial oxidação do amido e com formação de dextrinas, açúcares redutores e formaldeído.

PALIT & DHAR (1928, 1930) informaram que a luz da radiação solar foi capaz de degradar oxidativamente o amido na presença de ar. A exposição ao sol por 5,5 horas, com simultânea passagem de ar (total de 36,5 L) em uma dispersão de 100 mL amido a 0,1%, contida dentro de uma garrafa de vidro resultou na produção de substâncias redutoras (35,6 a 38,8%). A mesma experiência realizada na presença de 0,5 g dos fotosensibilizadores, óxido de zinco, nitrato férrico ou de nitrato de urânio, resultou na obtenção de, respectivamente, 66,9, 92,9 e 100% de substâncias redutoras.

Segundo PEAT et al. (1948) a amilose em solução diluída foi rapidamente degradada pela exposição, na presença de ar e sem uso de fotosensibilizadores, à luz ultravioleta (UV) de comprimento de onda menor que 366 nm. A degradação da amilose se manifestou pela perda da capacidade de desenvolvimento da cor azul com o iodo e pelo aparecimento de substâncias redutoras do cobre, de ácido fórmico, formaldeído e de dióxido de carbono. Ao final da irradiação, a amilose foi quantitativamente transformada a dióxido de carbono. A irradiação com luz UV de comprimento de onda de 366 nm não causou a depolimerização da amilose. Nesse comprimento de onda a fotodegradação da amilose aconteceu na presença do fotosensibilizador óxido de zinco. O curso da degradação foi essencialmente o mesmo na presença ou na ausência do fotosensibilizador, no entanto a taxa inicial da reação foi maior na presença do óxido de zinco. Segundo estes autores o processo de fotodegradação da amilose foi nitidamente aeróbico. Na presença do ar a amilose foi rapidamente degradada, enquanto que em atmosfera de nitrogênio a degradação procedeu em uma taxa muito baixa, não ocorrendo a formação de ácido fórmico e de dióxido de carbono.

Baseados nos produtos intermediários e finais, obtidos da irradiação da amilose WHELAN & PEAT (citado por TOMASIK & ZARANYIA, 1995) propuseram um mecanismo, em cinco etapas, para a conversão da amilose em dióxido de carbono (Figura 2). A primeira etapa da oxidação procederia a semelhança da oxidação do amido pelo ion periodado, causando a oxidação dos grupos hidroxilas situados nos carbonos 2 e 3 da unidade glicopiranosil com produção de dois grupos aldeídos. Em uma segunda etapa o amido dialdeído sofreria uma fotohidrólise. A terceira e quarta etapa seriam processos de fotoxidação dos produtos intermediários até formaldeído e ácido fórmico. A quinta etapa seria a fotodecomposição do formaldeído e do ácido fórmico a dióxido de carbono.

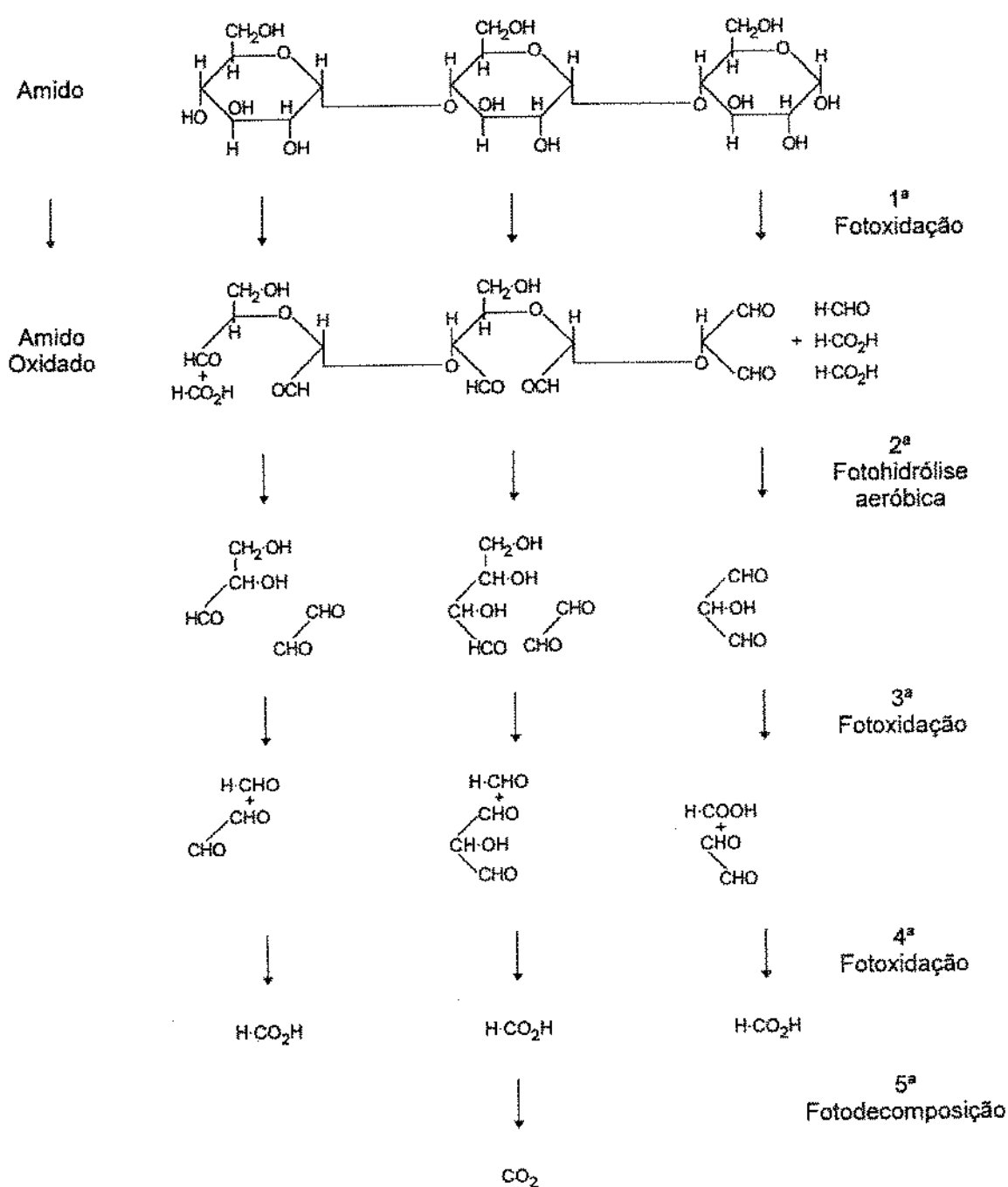


Figura 2. Mecanismo de fotodegradação da amilose
 Fonte: TOMASIK & ZARANYIA (1995)

Por outro lado MERLIN & FOUASSIER (1981), baseados em estudos de ressonância de spin eletrônico (ESR) dos radicais livres obtidos do amido de batata irradiado com luz UV ($\lambda=365$ nm), na presença ou na ausência de fotosensibilizadores derivados da benzofenona, propuseram que a cisão das macromoléculas do amido se dá através da formação de um grupo peróxido no carbono-1 da unidade glicopiranosil. Também, esses pesquisadores, em estudo da fotodegradação do amido com uso de fotosensibilizadores, observaram que a queda da viscosidade intrínseca foi mais rápida no amido irradiado na presença de ar, do que em atmosfera de nitrogênio.

Segundo SAMEC et al. citado por TOMASIK & ZARANYIKA (1995), a irradiação do amido de batata em estado sólido com luz UV causou hidrólise e oxidação do amido. A hidrólise ficou manifestada pela diminuição da viscosidade (aumento do tempo de fluxo) e pelo aumento do número alcalino.

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

Segundo SCHWARTZ & RADER (1967), a luz de comprimento de onda de 355 nm na presença de umidade e do sensibilizador nitrito de sódio (0,04 a 5% em relação ao amido) transformou o amido em dextrinas de baixo peso molecular. Por outro lado, a irradiação com luz UV (lâmpada de xenônio de 500 W) do amido em dispersão aquosa alcalina, contendo como fotoiniciadores uma mistura de óxido de rutênio (IV), óxido de titânio (IV) e platina conduziu à formação de hidrogênio e dióxido de carbono (KAWAI & SAKATA, 1980).

A irradiação do amido com um feixe de raio laser de dióxido de carbono causou a quebra da ligação glicosídica com formação de dextrinas de baixo peso molecular. Os produtos obtidos não apresentaram grupos terminais redutores como os obtidos pela hidrólise convencional. No lugar dos grupos terminais redutores foi observada a estrutura 1,6-anidro- β -D-glicopiranosose (AZUMA et al., 1989).

Mais recentemente GHOLAP et al. (1993) irradiaram os amidos de milho e mandioca em estado sólido com luz UV de 337,8 nm, emitida por um laser de nitrogênio, a pressão atmosférica, na ausência ou presença dos fotosensibilizadores (1% p/p) óxido de magnésio

(MgO), óxido de zinco (ZnO) e óxido de titânio (IV, TiO_2). Na ausência dos fotosensibilizadores a irradiação não causou mudanças em ambos os amidos. Na presença dos fotosensibilizadores a irradiação causou a dextrinização dos amidos, refletindo-se em aumento da solubilidade, da capacidade de absorção de água e diminuição da capacidade da complexação com o iodo. Ambos os amidos apresentaram similar suscetibilidade à irradiação. O óxido de zinco foi o fotosensibilizador mais efetivo no incremento da solubilidade e da capacidade de água, enquanto que o óxido de magnésio foi mais efetivo no decréscimo da capacidade de complexação com o iodo.

2.6 - Amidos derivatizados

Em sentido amplo entende-se por amidos modificados todo aquele amido que teve alguma alteração nas suas propriedades físicas ou químicas (WURZBURG, 1986). No termo amidos derivatizados se incluem aqueles nos quais a estrutura química da unidade glicopiranosil do amido foi alterada. Estes amidos podem ser obtidos por oxidação, esterificação e eterificação de amidos nativos (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

Neste item são descritos os métodos de obtenção e as propriedades dos amidos oxidados dos amidos copolímeros inseridos.

2.6.1 - Amidos oxidados

A oxidação de amidos implica na transformação dos grupos hidroxila, localizados nos carbonos C-6, C-3, C-2 e C-4 (grupo terminal não redutor), da unidade glicopiranosil a grupos carboxilas, cetonas ou aldeídos, e dos grupos aldeídos (C-1) terminais redutores do amido em grupos carboxilas. Geralmente, os grupos aldeídos (C-1) são mais rapidamente oxidados que os grupos hidroxilas. Devido a pouca quantidade de grupos terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) em relação aos grupos hidroxilas dos carbonos C-6, C-3 e C-2, a oxidação destes últimos, muito provavelmente desempenham um papel importante na determinação das propriedades dos amidos oxidados (WURZBURG, 1986). Na Figura 3 estão apresentadas as principais reações de oxidação do amido.

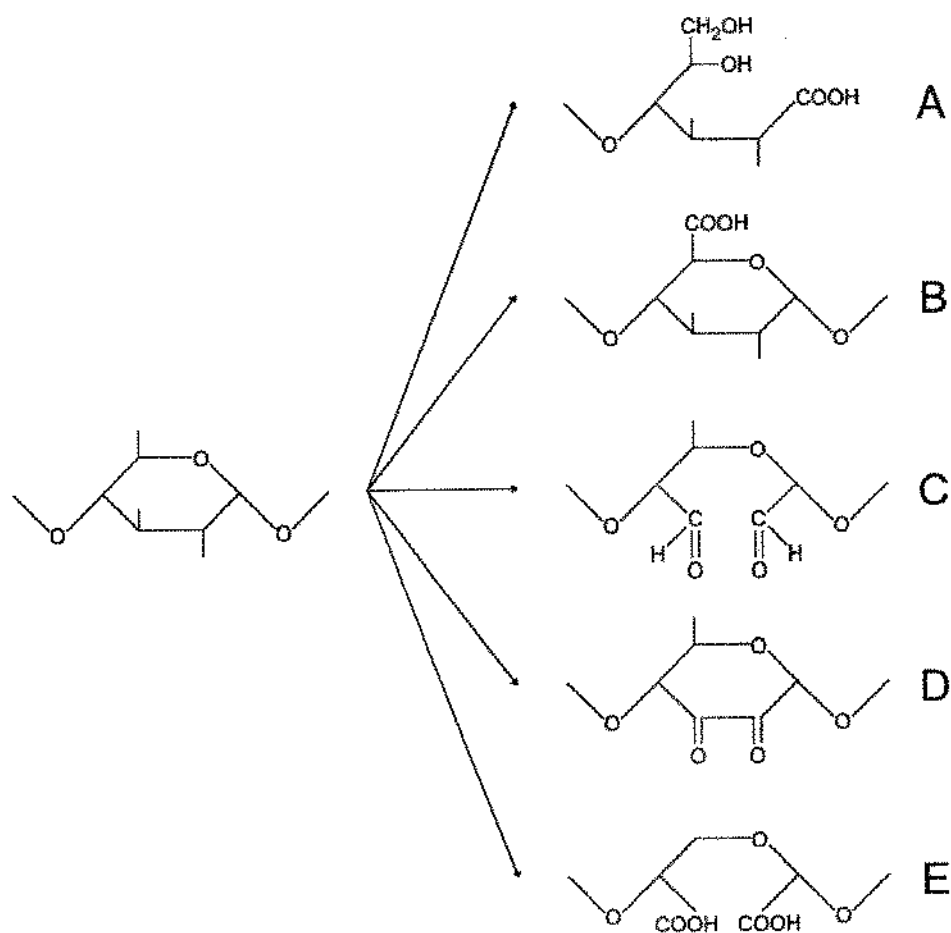


Figura 3. Principais reações que ocorrem durante a oxidação de amidos.

A - grupo carboxila no carbono 1 (C-1)

D - dicetonas nos C-2 e C-3

B - grupo carboxila no C-6

E - dicarboxilas nos C-2 e C-3

C - dialdeídos nos C-2 e C-3

Fonte: Adaptado de BILIADERIS (1992)

A oxidação é acompanhada da depolimerização do amido (RUTENBERG & SOLAREK, 1984; BORUCH, 1985; WURZBURG, 1986) causando diminuição do peso molecular médio (ALI & KEMPF, 1986; FLOOR et al., 1989) da viscosidade intrínseca (SCHAEFER et al., 1962; CHUNG & SEIB, 1991) e da viscosidade de pasta (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

Dependendo do agente oxidante e das condições da reação podem preferencialmente ser introduzidos grupos carboxilas, aldeídos ou cetonas. Em condições ótimas de reação o hipoclorito de sódio introduz principalmente grupos carboxilas (HULLINGER, 1964; RADLEY, 1976b; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; BORUCH, 1985; WURZBURG, 1986), a água de bromo introduz principalmente grupos cetonas (ZIDERMAN & BEL-AYCHE, 1973; TORNEPORT et al., 1990), enquanto que o ácido perióico ou periodatos introduzem exclusivamente grupos

aldeídos (GUTHRIE, 1961; MEHLTRELLER, 1967; RADLEY, 1976a; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; WURZBURG, 1986). Entre os agentes oxidantes, em nível industrial, o hipoclorito de sódio e o ácido periódico ou periodatos, são os mais usados.

2.6.1.1 - Oxidação com periodato

O ácido periódico ou os periodatos introduzem no amido exclusivamente grupos aldeídos (Figura 4) oxidando quase que especificamente os grupos hidroxilas dos carbonos 2 e 3 da unidade glicopiranosil dos amidos, com simultânea quebra da ligação carbono-carbono, introduzindo dois grupos aldeídos na unidade glicopiranosil (MEHLTRETTER, 1967; WURZBURG, 1986). Uma pequena quantidade do ácido periódico ou do periodato é consumida na oxidação dos grupos terminais redutores e não redutores do amido (MEHLTRETTER, 1964). Por conveniência estes amidos são chamados de amidos dialdeídos.

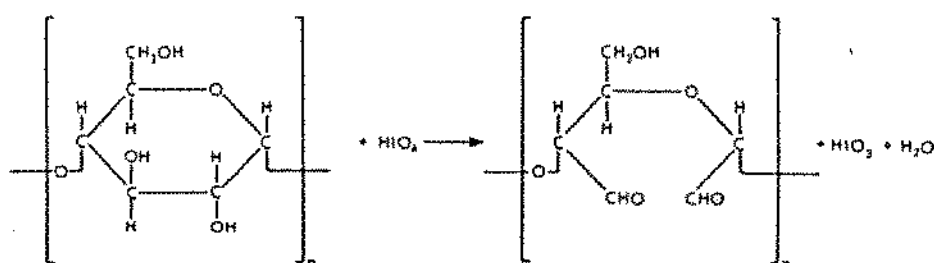


Figura 4. Oxidação da unidade glicopiranosil do amido com ácido periódico.

Fonte: MEHLTRETTER (1964)

Em grande escala, a oxidação do amido com o ácido periódico ou periodato é feita em meio ácido (pH 1,2 a 1,6) a temperaturas de 32 a 38°C por de 3 horas usando-se uma proporção molar de ácido periódico/amido de 1,1. Nestas condições a oxidação é muito alta, atingindo-se um grau de oxidação de 90% (90 unidades dialdeído por 100 unidades glicopiranosil) na primeira hora e de 95% na terceira hora (PFEIFER et al., apud por MEHLTRETTER, 1967). Um grau 90% de oxidação é representativo dos amidos dialdeídos comercializados (MEHLTRETTER, 1967).

Devido ao alto custo do ácido periódico, em larga escala, os amidos dialdeídos, são produzidos por um processo eletrolítico que permite a regeneração contínua do ácido periódico a partir do ácido iódico formado na oxidação do amido (MEHLTRETTER, 1967; RADLEY,

1976a; WURZBURG, 1986). Quando os amidos dialdeídos são produzidos em pequena escala, o ácido iódico formado é transformado (oxidado) a paraperiodato de sódio através da adição de uma solução alcalina de hipoclorito. O sal formado é recuperado por filtração podendo ser usado novamente (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

A oxidação acontece na superfície e na região amorfa do grânulo de amido causando quebra gradual da região cristalina (LUK'YANOV et al., 1970). Com o incremento da oxidação observa-se diminuição na birrefringência do grânulo de amido, sendo que os amidos com 80 a 100% de oxidação não apresentam a birrefringência. Para um nível de oxidação de 20%, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima do qual observa-se diminuição da cristalinidade, tornando-se totalmente amorfo acima de 80% de oxidação (GUTHRIE, 1961).

Apesar dos amidos oxidados com ácido periódico ou com periodatos serem chamados de amidos dialdeídos, apenas uma pequena quantidade de grupos aldeídos estão presentes na forma livre (Figura 5-A). A maioria se encontra na forma de hemiacetal intra ou intermolecular ao reagir com os grupos hidroxilas primários (Figura 5-B) ou como hemialdal (Figura 5-C) ao formar aductos com a água. Também, um ou ambos os grupos carbonilas podem estar na forma hidratada (Figura 5-D) (MEHLTRETTER, 1967, RADLEY, 1976a).

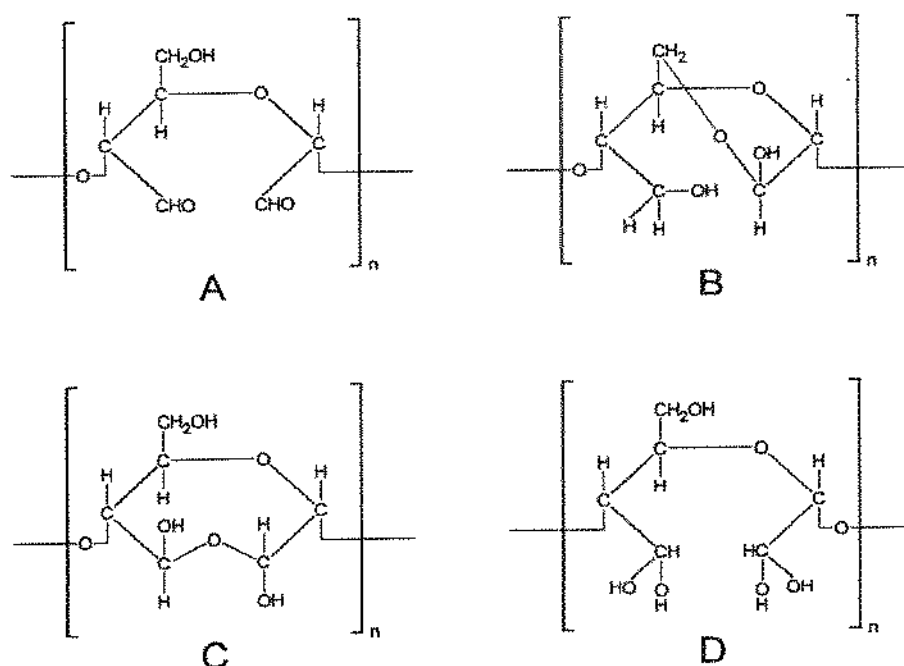


Figura 5. Estrutura da unidade monomérica dos amidos dialdeídos.

A - aldeído livre; B - hemiacetal; C - hemialdal; D- forma hidratada.

Fonte: RADLEY (1976a)

Em relação aos amidos nativos, os amidos dialdeídos preservam a forma física (grânulo) e a natureza polimérica, no entanto do ponto de vista químico apresentam propriedades completamente diferentes (MEHLTRETTER, 1967, RADLEY, 1976a). As ligações hemiacetálicas ou hemialdáticas são quebradas facilmente, liberando grupos aldeídos capazes de reagir com o íon bissulfito, álcoois, aminas, iminos, hidrazinas, hidrazidas ou com qualquer outro reagente que forme produtos de condensação com os grupos aldeídos (RADLEY, 1976a; RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

Os amidos dialdeídos têm várias utilidades. Na indústria, os amidos dialdeídos são usados para aumentar a resistência à drenagem do papel. Os grupos dialdeídos formam ligações cruzadas hemiacetálicas com os grupos hidroxilas da celulose, aumentando a resistência à drenagem do papel formado. Esta propriedade é muito útil na fabricação de papel toalha e do papel sanitário (RADLEY, 1976a). Também, devido à capacidade dos grupos aldeídos de reagir com os grupos aminos e imidos de polipeptídeos, os amidos dialdeídos têm sido usados nos processos de endurecimento de gelatinas e do curtimento de couros (RADLEY, 1976a). Em panificação, este amido tem sido usado para melhorar a habilidade de moldagem dos pães elaborados a partir de farinhas com glúten fraco (POTAVINA et al., 1973).

Os amidos dialdeídos não apresentam cargas, no entanto, características aniônicas ou catiônicas podem ser introduzidas. As cargas negativas podem ser introduzidas com o íon bissulfito, formando sulfonatos (Figura, 6-A). O amido aldeído sulfonato pode ser preparado por cocção a 95°C por 30 a 40 minutos de uma dispersão aquosa do amido dialdeído (3% b.s.) contendo 0,45% de metabissulfito de sódio. Nestas condições o amido é degradado, apresentando pesos moleculares de 300,000 a 500,000 (MEHLTRETTER, 1967, RADLEY, 1976a). Por outro lado as cargas positivas podem ser introduzidas com o reagente Girard T (carboxy trimethyl ammonium chloride hidrazide) (Figura 6-B). Estes amidos podem ser reduzidos ou oxidados, respectivamente com borihidreto de sódio e clorito de sódio, aos correspondentes 2,3 polidihidroxi-amido (GUTHRIE, 1961; SCHAEFER, et al., 1962) e 2,3 poli-dicarboxi-amido (GUTHRIE, 1961; TORNEPORT et al., 1990).

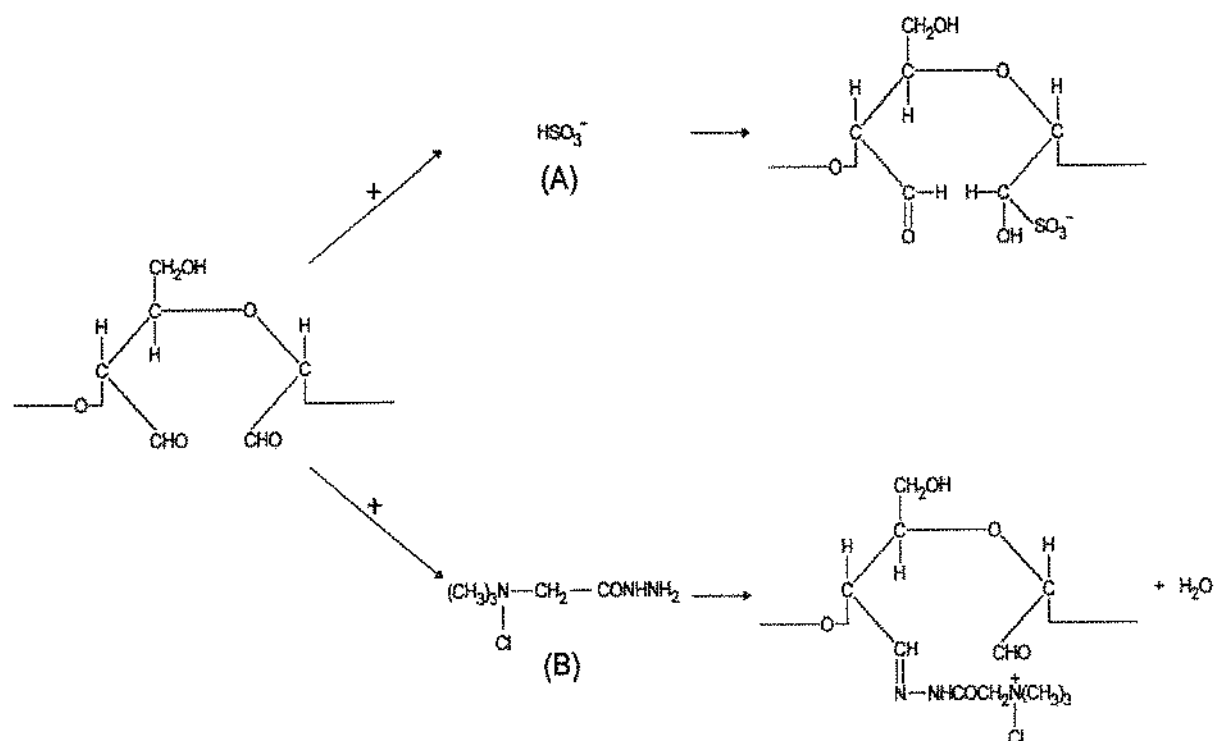


Figura 6. Reação dos amidos dialdeídos com o íon bissulfito (A) e com reagente Girard T (B).

Fonte: Adaptado de MEHLTRETTER (1967)

Os amidos dialdeídos são facilmente degradados em soluções alcalinas (BEMILLER, 1965; ABDEL-AKHER, 1982) através de mecanismo de β -alcoxi-carbonil eliminação, rearranjo de Cannizaro e de hidrólise alcalina da ligação glicosídica (ABDEL-AKHER, 1982). Entre os produtos formados encontram-se uma variedade de ácidos orgânicos, a saber: ácido fórmico, ácido glicólico, ácido 3-deoxi-DL-tetrônico e polímero ácido desconhecido (WHISTLER et al. citado por BEMILLER, 1965). Segundo ABDEL-AKHER (1982), a degradação dos amidos dialdeídos acontece também em soluções ligeiramente alcalinas como as de acetato de sódio ou potássio, carbonatos e bicarbonatos.

A álcali labilidade não é exclusiva dos amidos oxidados com o ácido periódico ou com periodatos. Esta propriedade é apresentada também pelos amidos oxidados com água de bromo (BEL-AYCHE & ZIDERMAN, 1972; TORNEPORT et al., 1990), ácido cloroso (BEMILLER, 1965) e ácido crômico (BEMILLER, 1965). Esses amidos oxidados apresentam grupos carbonilas (aldeídos e cetonas) e carboxilas. No caso dos amidos oxidados com água de bromo em pH 7,0 a proporção de grupos carbonilas/carboxilas é de 2,5:1 (ZIDERMAN & BEL-AYCHE, 1973).

Segundo MUHRBECK et al. (1990), o aquecimento em pH 7,0 da dispersão aquosa do amido oxidado com água de bromo causou a depolimerização do amido, resultando em pastas de menor viscosidade em relação à pasta elaborada com a forma reduzida do amido (tratamento com borihidreto de sódio).

2.6.1.2 - Oxidação com hipoclorito de sódio

Comercialmente, o hipoclorito de sódio é o agente oxidante mais usado. A reação é feita em meio alcalino, introduzindo no amido preferencialmente, grupos carboxilas e uma pequena quantidade de grupos carbonilas. A oxidação acontece aleatoriamente nos grupos terminais redutor (C-1) e não redutor (C-2) e nos grupos hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6, no entanto o ataque se localiza nos hidroxilas dos carbonos 2 e 3, rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de grupos aldeídos intermediários em ambos os carbonos, os quais imediatamente são oxidados a grupos carboxilas, resultando em amidos 2,3 dicarboxilas (RADLEY, 1976b; WURZBURG, 1986).

Na oxidação o amido é depolimerizado. A depolimerização pode ocorrer pela oxidação da ligação glicosídica ou pela degradação alcalina dos grupos carbonilas intermediários (HULLINGER, 1964). A oxidação e a depolimerização dependem da intensidade do tratamento. Em geral com o aumento da concentração de hipoclorito observa-se diminuição do número médio do grau de polimerização (DPn) (NIEUWENHUIZEN et al, 1985; FLOOR et al., 1989; CHUNG & SEIB, 1991), do número médio do peso molecular (Mn) (ALI & KEMPF, 1986; FLOOR et al., 1989), da viscosidade intrínseca e inerente (WURZBURG, 1986; CHUNG & SEIB, 1991), da temperatura de gelatinização (BORUCH, 1985), do teor de amilose determinado através da complexação com o iodo (FISCHER & PILLER, 1978; BORUCH, 1985) e aumento dos grupos carboxilas e carbonilas (BORUCH, 1985; WURZBURG, 1986; CHUNG & SEIB, 1991).

A relação grupos carboxilas/carbonilas é fortemente influenciada pelo pH da reação. A oxidação feita em pH 9 a 12 favorece a formação de grupos carboxilas em alta proporção, enquanto pH menores favorece a introdução de grupos carbonilas causando diminuição na proporção carboxila/carbonila (RADLEY, 1976b; RUTENBERG & SOLAREK, 1984). No amido de batata oxidado em pH 7 a 12, 85% do total de grupos carbonilas corresponderam a grupos aldeídos (RUTENBERG & SOLAREK, 1984). Segundo PREY & FISCHER (1976), a coloração amarela desenvolvida durante a secagem dos amidos oxidados com hipoclorito está diretamente relacionada com o conteúdo de grupos aldeídos.

A oxidação com hipoclorito não causa mudanças na birrefringência e no difractograma de raio-x, sugerindo que a oxidação acontece principalmente na região amorfa do grânulo de amido (RADLEY, 1976b; RUTENBERG & SOLAREK, 1984). Por outro lado, observações em microscópio ótico indicaram que a oxidação acontece na superfície e no interior do grânulo de amido (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

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

Em geral os amidos oxidados com hipoclorito apresentam menores temperaturas de gelatinização e de formação de pasta Brabender em relação aos correspondentes amidos nativo. A queda das temperaturas de gelatinização e de formação de pasta aumenta progressivamente com a oxidação (WURZBURG, 1986). A viscosidade de pasta Brabender depende das condições da oxidação. Os amidos oxidados em pH 11, geralmente, apresentam menores viscosidades de pico que quando oxidados em pH 7 a 8 (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

As pastas dos amidos oxidados com hipoclorito apresentam maior claridade e menor tendência à retrogradação, o que é atribuído à presença de grupos carboxilas, muitos deles carregados negativamente, que impedem ou minimizam a associação e cristalização dos segmentos lineares (WURZBURG, 1986).

Os amidos oxidados com hipoclorito em meio alcalino são mais estáveis à degradação alcalina que os respectivos amidos nativos, porque durante a oxidação, o amido é parcialmente degradado pelo álcali, ficando "estabilizado" perante aos tratamentos alcalinos. A estabilidade à degradação alcalina aumenta ligeiramente com o incremento da oxidação devido à oxidação dos grupos terminais redutores (BEMILLER, 1965).

2.6.2 - Amidos copolímeros inseridos

A estrutura conceitual do amido copolímero inserido é apresentada na Figura 7. AGU representa a unidade glicopiranosil do amido e M a unidade monomérica do polímero inserido. Esses amidos são preparados pela geração de radicais livres no amido os quais reagem com monômeros (M) polimerizáveis do tipo vinil ou acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$). A formação de radicais livres tem sido confirmada por ressonância de spin eletrônico (FANTA & DOANE, 1986).

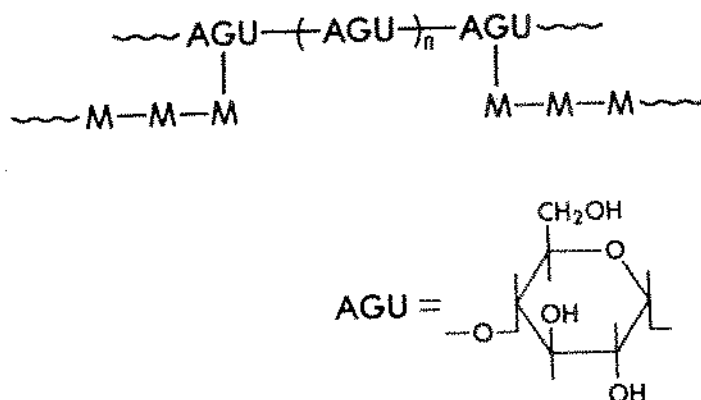


Figura 7. Estrutura conceitual do amido copolímero inserido.

Fonte: FANTA & DOANE (1986)

Os métodos de iniciação de radicais livres no amido podem ser divididos em duas categorias: iniciação química e iniciação por irradiação γ do ^{60}Co ou de elétron (OTEY & DOANE, 1984; FANTA & DOANE, 1986). Na iniciação química podem ser usados como iniciadores sais de Ce (IV), Fe (II), Mn (III) Cu (II) ou os sistemas $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ e Fe (II)/ H_2O_2 (HÉROLD & FOUASSIER, 1981; FANTA & DOANE, 1986). A escolha do tipo de iniciação depende em parte do tipo de monômero a ser polimerizado. No inserimento do estireno no amido, os melhores resultados foram obtidos com irradiação γ , enquanto que o nitrato de amônia cérico é o preferido para o inserimento do acrilonitrilo e de acrilatos (OTEY, 1985).

Segundo FANTA & DOANE (1986), o método químico é o mais usado na produção de amidos copolímeros inseridos. Neste método uma dispersão aquosa do amido nativo ou gelatinizado, a 5 % de concentração, sob atmosfera de nitrogênio, é tratado com grandes quantidades do monômero a ser inserido na presença do iniciador químico. Após duas horas de

reação a temperatura de 25 a 35°C, sob atmosfera de nitrogênio, o amido é lavado com água ou com o solvente apropriado para a extração do monômero que não reagiu e do iniciador (FANTA & DOANE, 1986; FANTA et al., 1987; YOON et al., 1992). A proporção monômero:amido é geralmente muito grande, variando de 0,4:1,0 até de 1,5:1,0. (YOON et al., 1992).

Mais recentemente, como alternativa ao método químico em dispersão aquosa, se tem usado, a nível experimental, o processo de extrusão reativa, com resultados promissores (CHINNASWAMY & HANNA, 1991; CARR et al., 1992; YOON et al., 1992).

A utilidade do amido copolímero inserido depende do monômero vinílico ou acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$) usado na derivatização do amido. Quando X é um dos grupos $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{NR}_3\text{Cl}^+$, o amido copolímero inserido é solúvel em água podendo ser usado como espessante, absorvente, adesivo ou floculante. Quando X é um dos grupos $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ (fenilo) o produto é insolúvel em água, encontrando uso potencial na fabricação de resinas e plásticos (OTEY & DOANE, 1984).

Entre os amidos copolímeros inseridos, o amido polimerizado com o acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CH-CN}$) tem ganho importância comercial. Este amido (o amido poliacrilnitrilo inserido) quando saponificado com NaOH ou KOH, o grupo nitrilo ($-\text{CN}$) é hidrolisado a grupos amidas ($-\text{CONH}_2$) e carboxilatos ($-\text{COO}^-$), transformando-se em um material com alta capacidade de absorção de água, comercialmente conhecido como Super Slurper (YOON et al., 1992).

A capacidade de absorção de água (gramas de água/gramas de amido) do amido poliacrilnitrilo saponificado (APAS) depende do nível da saponificação. YOON et al. (1992) informam da obtenção de APAS com a capacidades de absorção de água de 210 a 610 enquanto que da fibra de celulose é de 40 (OTEY & DOANE, 1984).

O amido policrilnitrilo saponificado é usado como absorvente em fraldas e toalhas sanitárias. Na agricultura emprega-se como melhorador do processo germinativo de sementes. A camada de amido que cobre às sementes mantém úmido ao redor, auxiliando à germinação das mesmas. Em testes de laboratório este amido tem sido usado como agente desidratante da mistura água-gasolina, evitando a destilação azeotrópica na remoção da água do etanol (FANTA & DOANE, 1986).

Segundo CHINNASWAMY & HANNA (1991), os amidos copolímeros inseridos com características hidrofóbicas podem ser usados como material de recheio na fabricação de plástico biodegradáveis, apresentado vantagens sobre os amidos nativos, devido a maior compatibilidade com a matriz hidrofóbica do plástico. Em testes de laboratório, o material plástico recheado com o amido copolímero inserido foi atacado pelos microorganismos do solo e na maioria dos casos apresentaram maior resistência ao esticamento e melhor aparência do que quando recheado com amido nativo. Entre os amidos copolímeros inseridos avaliados, o de melhor desempenho foi o amido poli metacrilato-co-acrilonitrilo inserido (FANTA & DOANE, 1986).

2.7 - Uso da luz ultravioleta na obtenção de amidos derivatizados

Na literatura foram encontradas algumas referências do uso da luz UV na obtenção de amidos oxidados e de amidos copolímeros inseridos.

2.7.1 - Amidos oxidados

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

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

2.7.2 - Amidos copolímeros inserido

A luz UV tem sido usada na obtenção de amidos copolímeros inseridos. MERLIN & FOUASSIER (1981) através de estudos de ressonância de spin eletrônico mostraram que a

irradiação com luz UV do amido, na ausência ou na presença de fotosensibilizadores, resultou na cisão do amido e na formação de radicais livres, os quais subsequentemente podem reagir com monômeros polimerizáveis.

TRIMNELL & STOUT (1980) irradiaram com luz UV ($\lambda > 250$ nm), em ausência de fotoiniciadores, dispersões aquosas de amidos (10 a 20% p/v) nativo ou quimicamente modificados, desoxigenadas, contendo ácido acrílico como monômero. Após 60 minutos de irradiação foram obtidos amidos poli-ácido acrílico inseridos, contendo de 4,7 a 19,7% de "add-on" (percentagem em peso do polímero sintético contido pelo amido polímero inserido). Nesta experiência a proporção monômero : amido foi de 0,1:1,0 até de 0,5:1,0.

O parâmetro % "add-on" é usado para especificar o teor (%) em peso do polímero sintético contido no amido copolímero inserido. Usando ácido acrílico como monômero polimerizável, pelo método convencional de iniciação química tem sido obtido amido poli-ácido acrílico inserido de até 49% de "add-on" e pelo processo de irradiação γ de até 17,3 % de "add-on" (FANTA & DOANE, 1986).

HÉROLD & FOUASSIER (1981) obtiveram vários tipos (8) de amido copolímeros inseridos, de 13 a 84% "add-on", através da irradiação com luz UV (diferentes comprimentos de onda) de dispersões diluídas (0,67%) de amido, contendo fotosensibilizadores derivados da benzofenona e altas quantidades de monômeros (5 ou 8 partes/1 parte de amido), na presença ou na ausência de ar. Com a luz UV de comprimento de onda de 254 nm foram obtidos amidos copolímeros inseridos sem o uso de fotosensibilizadores. Esses pesquisadores também relatam o uso da D-fructose e da D-glicose como fotosensibilizadores na obtenção de amido copolímero inserido, respectivamente, com 58 e 14% "add-on", em reação catalisada pela luz UV de 313 nm.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Materiais

3.1.1 - Matérias primas

Na fase I foi usado amido fermentado de mandioca úmido (6 meses de fermentação, 46,9% de umidade) retirado dos tanques de fermentação na Indústria Caribé, localizada no município de Conceição dos Ouros, Estado de Minas Gerais. Este material foi embalado em sacos plásticos e armazenado em geladeira a temperatura de 4 a 7°C, sendo designado neste estudo como amido fermentado industrial úmido (AFIU). Foram também usados amido nativo industrial, marca Fleischmann e polvilho azedo comercial (PAC), marca Caribé, comprados no mercado local.

Uma pequena parte do amido fermentado industrial úmido (AFIU) foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 45°C até umidade de 11%, embalada em saco plástico e armazenada a temperatura de 4 a 7°C. Este material foi designado como amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE).

Na fase II foram usados amidos fermentados industriais de mandioca úmidos, das marcas, Ourominas (50 dias de fermentação, 47,10% de umidade), Universo (25 dias de fermentação, 47,30% de umidade) e Timboré (29 dias de fermentação, 46,20% de umidade) obtidos, respectivamente, dos tanques de fermentação das indústrias, Ourominas, Universo e Timboré. As duas primeiras indústrias estão localizadas no município de Conceição dos Ouros e a indústria Timboré no município de Cachoeira de Minas, Estado de Minas Gerais. As amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C até umidades de 11 a 12 %, embaladas em sacos plásticos e armazenadas a temperatura de 4 a 7°C.

3.1.2 - Reagentes

Todos o reagentes utilizados foram de qualidade p.a. (para análise).

3.1.3 - Aparelhos e equipamentos

Além da vidraria de uso comum em laboratório, foram também usados os seguintes aparelhos:

- Luminária de alumínio de 28,5 x 48 cm
- Quatro lâmpadas germicidas de 15 W, marca Sanko Denky
- Quatro lâmpadas de luz negra de 15 W, marca Sylvania
- Filtros marca ORIEL, tipo "long pass" 385, 400, 455, 495, 530 e 850
- Fotômetro fabricado pela APPLIED PHOTOPHYSICS (London), modelo Thermopile Voltmeter, Serial nº 016
- Estufas com circulação forçada de ar, marca FANEM, modelos 320/2 e 330
- Estufa incubadora B.O.D., marca FANEM, modelo 347 CD
- Centrífuga refrigerada marca FANEM, modelo FR22
- Centrífuga Eccelsa 3, marca FANEM, modelo 204NR
- Potenciômetro digital DIGIMED, modelo DM20
- Batedeira planetária marca KITCHEN AID
- Espectrofotômetro marca PERKIN ELMER, modelo UD 70
- Microscópio óptico marca CARL ZEISS
- Espectrômetro infravermelho marca PERKIN ELMER, modelo FTIR 1600-M-80-Specord
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear marca GEMINI, modelo 300BB
- Difratrômetro de raio-x marca CARL ZEISS, modelo URD-6
- Viscosímetro CANNON-FENSKE nº 50
- Viscoamilógrafo marca BRABENDER modelo 801300

3.2 - Métodos analíticos

3.2.1 - Determinação de umidade

A umidade foi determinada segundo o método Nº 44-15A da AACC (1976).

3.2.2 - Determinação de pH e acidez titulável

Para a determinação do pH e da acidez titulável foram pesadas 10 gramas de amostra (b.s.) e dispersas em 100 mL de água destilada. A dispersão de amido foi agitada magnéticamente por 10 minutos. Após este período, a agitação foi interrompida e imediatamente o pH foi determinado com um potenciômetro previamente calibrado com soluções tampão nos pHs 4,0 e 7,0. A seguir, sob agitação magnética, se prosseguiu com a titulação da dispersão do amido com

NaOH 0,1N até atingir valor de pH 8,3. A acidez titulável foi expressa em miliequivalentes da base por cem gramas (b.s.) de amostra.

3.2.3 - Determinação de amilose

O teor de amilose foi determinado pelo método de WILLIAMS et al. (1970) com pequenas modificações. Exatamente $20,0 \pm 0,02$ mg (b.s.) de amido desengordurado (extração soxhlet com metanol 90% por 24 horas) foram colocadas em um bequer de 50 mL e dissolvidas com 10,0 mL de KOH 0,5 N sob agitação magnética por 30 minutos. A dispersão foi quantitativamente transferida a um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Uma alíquota de 10,0 mL desta solução foi transferida a um balão volumétrico 50 mL, e em sequência foram adicionados 5 mL de HCl 0,1 N, 20 mL de solução de tartarato de sódio e potássio a 0,4%, 0,5 mL de solução de I_2/KI (0,2 g/2,0 g em 100 mL) e água destilada até completar o volume. O balão foi agitado e após 30 minutos de descanso foi feita a leitura da absorvância a 625 nm. Como branco foi usada uma solução de 50 ml (balão volumétrico) contendo 0,5 mL solução de I_2/KI (0,2 g/2,0 g em 100 mL) e 20 mL de solução de tartarato de sódio e potássio a 0,4%.

O teor de amilose foi calculado através da equação 1:

$$\% \text{ de amilose (b.s.)} = 85,24 \times \text{absorvância} - 13,19 \text{ (Equação 1)}$$

3.2.4 - Viscosidade intrínseca

A determinação da viscosidade intrínseca foi feita pelo método de LEACH (1963), usando um viscosímetro Cannon-Fenske nº 50, mantido em banho de água a 35°C. Nestas condições foi determinado em triplicata o tempo de fluxo (em segundos) do solvente KOH 1,0N e das amostras (0,1; 0,2 e 0,3 g/dL) dissolvidas em KOH 1,0N. A viscosidade inerente (Equação 2) de cada concentração foi graficada contra a sua respectiva concentração (g/dL). A viscosidade intrínseca foi obtida por extrapolação da curva acima obtida à concentração igual a zero.

(Equação 2)

$$\text{Viscosidade inerente (dL/g)} = \frac{\text{Ln [tempo (s) de fluxo da amostra/tempo (s) de fluxo do KOH 1,0 N]}}{\text{concentração (g/dL) da amostra}}$$

3.2.5 - Determinação do teor de esterificação

O teor de esterificação foi determinado pelo método de SMITH (1967). Aproximadamente 5,0 g (b.s.) de amido pesadas em um erlenmeyer de 250 mL e dispersas com 50 mL de água destilada foram tituladas potenciométricamente com NaOH 0,1N até pH 8,3. A seguir, foram adicionados 25 mL de solução padronizada de NaOH 0,45N, agitando-se a dispersão por 30 minutos a temperatura ambiente. Após lavagem com água destilada das paredes do erlenmeyer, o excesso de NaOH foi titulado potenciométricamente, sob agitação magnética, com solução padronizada de HCl 0,2N até pH 8,3.

Como os amidos tratados com NaOH sofrem ligeira degradação, com conseqüente consumo de soda, foi preparado um branco com o amido nativo industrial e comparado com as amostras problemas.

O teor de esterificação, expresso como teor de lactilo, foi calculado através da equação 3:

$$\text{Teor de lactilo (\%)} = \frac{[(\text{mL} \times \text{N do NaOH}) - (\text{mL} \times \text{N do HCL})] \times 0,073 \times 100}{\text{gramas (b.s.) da amostra}} \quad (\text{Equação 3})$$

3.2.6 - Coloração com azul de metileno

Foi usado o método de SCHOCH & MAYWALD (1956). Amostras de aproximadamente 100 mg (b.s.) de amido de mandioca, colocadas em tubos de centrifuga de 30 mL, foram dispersas e lavadas com duas porções de 20 mL de água destilada. Após recuperação do amido por centrifugação (3000 xg, 3 min.), as amostras foram dispersas com 20 mL de solução de azul de metileno a 0,1%, agitadas por 1 minuto com um agitador de tubos (vortex) e centrifugadas a 3000 xg por 3 min. Após descarte do sobrenadante, o amido foi ressuspensionado com 20 mL de água destilada, agitado por 1 minuto com o agitador de tubos e centrifugado novamente (3000 xg, 3 min). A operação de lavagem com 20 mL de água destilada foi feita por mais uma vez. Finalmente, pequenas quantidades das amostras de amido foram colocadas sobre lâminas histológicas, sendo cada amostra coberta com lamínula para posterior observação em microscópio óptico.

3.2.7 - Difractograma de raio-x

Para a determinação do padrão de cristalinidade, as amostras de amido foram, primeiramente, passadas através de uma peneira de 100 mesh (0,149 mm) e deixadas por 4 dias a temperatura e umidade ambiente. Após esse período, as amostras com umidades de $13,30\% \pm 0,15$ foram colocadas em frascos de vidro, os quais foram hermeticamente fechados e abertos na hora da análise. Os difractogramas foram obtidos usando um difractômetro Carl Zeiss, radiação de Cu linha $K\alpha$, $L = 1,542\text{\AA}$ (monocromador de LiF), em condições de trabalho de 40Kv, 30 mA e "step" de $0,1^\circ$ cada 5 segundos. O ângulo de varredura foi de $2\theta = 30$ a 4° .

A cristalinidade relativa foi determinada por dois métodos: sobreposição dos difractogramas e pelo método de integração da área dos principais picos do difractograma (SAHAI & JACKSON 1996).

3.2.8 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear

Para aumentar a solubilidade das amostras de amido fermentado em dimetil sulfóxido deuterado, 2,0 g de cada amostra previamente extraída com metanol (item 3.3.1.2.1) foram dispersos em 30 mL de solução tampão 0,1M de $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$, (pH 6,0), e hidrolisadas com α -amilase do *Bacillus subtilis* (400 SKB, Novo Nordisk), por 20 horas a temperatura de 37°C , segundo o método de LEACH & SCHUCH modifico por FRANCO (1993). Após hidrólise, as dispersões de amido foram colocadas em placas de petri para posterior secagem em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de $45\text{-}47^\circ\text{C}$ por 36 horas. A seguir, as amostras secas foram guardadas dentro de um dessecador contendo sílica gel. Por último, 160 mg de cada amostra de amido de mandioca, foram dissolvidas em 1 mL de dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d_6) por aquecimento em um banho de água em ebulição, por uma hora.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) das amostras (16% p/v) dissolvidas no DMSO-d_6 foram obtidos usando um espectrômetro Varian GEMINI 300, tubos de quartzo de 5 mm e temperatura de 60°C .

Os espectros de ^1H e ^{13}C desacoplados foram feitos usando frequências de 300,1 e 75,5 MHz, respectivamente. Em ambos os casos o sinal central do solvente foi usado como referência interna.

3.2.9 - Espectrometria no infravermelho

Em um almofariz de ágata foram misturados e moídos finamente de 250 a 260 mg KBr contendo 1,2% de amostra de amido de mandioca. Este material foi colocado dentro de um conjunto formador, sendo as pastilhas formadas ao aplicar-se, com auxílio de uma prensa hidráulica marca Carver, uma pressão de 8 ton/cm² por 5 minutos. Os espectros infravermelhos (4000 a 400 cm⁻¹) das amostras foram feitos em um espectrômetro infravermelho Perkin Elmer FTIR 1600, usando as técnicas de análise qualitativa e análise diferencial. Os espectros dos amidos fermentados foram obtidos de amostras previamente extraídas com metanol conforme o item 3.3.1.2.1.

3.2.10 - Determinações viscoamilográficas

Foram determinadas através do viscoamilógrafo Brabender (cabeçote de 700 cmg, 75 rpm) a uma concentração (p/v) de 6,2% a 8,0%, dependendo da amostra de amido de mandioca, em 450 mL de água destilada. A temperatura foi aumentada de 25 a 90°C, mantida a 90°C por 15 minutos e finalmente diminuída até 30°C. As taxas de aquecimento e resfriamento foram equivalentes a 1,5°C/minuto.

Para o estudo do efeito do pH nas propriedades de pasta, foram preparadas dispersões de amidos fermentados que tiveram o pH natural (3,7-3,8) ajustado a 5,1 e 7,0 com solução de NaOH 0,2 N. A possível atividade amilolítica foi determinada em dispersões a pH 7,0 ou 6,0 contendo 0,180 g de cloreto de mercúrio (HgCl₂).

A partir dos viscoamilogramas obtidos foram avaliados os seguintes parâmetros:

- **temperatura de pasta:** temperatura em °C na qual a viscosidade de pasta aumenta de 0 a 10 unidades amilográficas (U.A.).
- **viscosidade máxima:** valor máximo de viscosidade de pasta, em U.A., na etapa de aquecimento.
- **temperatura de viscosidade máxima:** temperatura em °C correspondente à viscosidade máxima.
- **viscosidade inicial a 90°C:** valor de viscosidade de pasta, em U.A. ao se atingir a temperatura de 90°C.

- **viscosidade final a 90°C:** valor de viscosidade de pasta, em U.A., após 15 minutos à temperatura de 90°C.
- **viscosidade a 30°C:** valor de viscosidade de pasta, em U.A., no final do ciclo de resfriamento.

3.2.11 - Avaliação da propriedade de expansão: teste de biscoito

A propriedade de expansão (PE) do polvilho azedo comercial, dos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz ultravioleta foi avaliada através do teste de biscoito, seguindo basicamente a metodologia descrita por CEREDA (1983), com pequenas modificações. As massas dos biscoitos foram preparadas com a seguinte formulação básica: amido, 100%; gordura vegetal hidrogenada, 25%, sal, 3% e água, 90 a 110% (variável). Primeiro, o amido foi umidificado com 25% da água total e misturado por um (1) minuto com auxílio de uma batedeira planetária. A seguir, a este amido foi adicionado uma mistura em estado de ebulição, formada pela gordura vegetal hidrogenada, sal e 25% da água total. Os ingredientes foram imediatamente misturados (batedeira planetária) por 3 minutos com simultânea adição (no primeiro minuto) da água remanescente (50%). A continuação, com auxílio de um saco plástico, porções de $4 \pm 0,1$ gramas de massa foram colocadas em formas de alumínio e assadas em forno elétrico a 200-220°C por 20 minutos. Após resfriamento (30 minutos), foi determinado o volume (mL, método de deslocamento de sementes) e o peso (g) de seis (6) biscoitos. O volume específico (mL/g) foi então calculado pela relação entre o volume (mL) e o peso (g) de cada biscoito. O volume específico do teste foi obtido através da média dos volumes específico de seis biscoitos.

3.3 - Métodos experimentais

O presente trabalho foi feito em duas fases:

Na fase I foram estudados *os feitos da radiação solar e da irradiação com lâmpadas de luz UV* (dose de energia não quantificada durante a secagem) no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado industrial úmido (AFIU) e, *principalmente, levantadas evidências sobre alguma possível modificação química que estivesse relacionada com a propriedade de expansão do amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV.*

Na fase II foi feito *um estudo comparativo dos efeitos da irradiação de lâmpadas de luz UV-A e de lâmpadas de UV-C, da dose de luz UV-A (25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm²) e do*

teor de umidade inicial (25, 35 e 47%) do amido fermentado industrial no desenvolvimento da propriedade de expansão. Por último foi feita uma caracterização dos amidos irradiados com luz UV-A, em umidades iniciais de 25, 35 e 47%.

3.3.1 - Métodos da fase I

3.3.1.1 - Procedimentos de secagem em estufa, ao sol, ou com lâmpadas de luz ultravioleta do amido fermentado industrial de mandioca úmido (AFIU)

3.3.1.1.1 - Secagem em estufa

Amostras de 500 gramas de amido fermentado industrial úmido (AFIU, 46,9% de umidade) foram espalhadas em formas de alumínio (30 x 45 cm) e secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 12 horas. Nestas amostras foram avaliados a viscosidade intrínseca, o padrão de cristalinidade e as propriedades aniônicas, viscoamilográficas e de expansão, segundo descrito nos itens 3.2.4, 3.2.7, 3.2.6, 3.2.10 e 3.2.11, respectivamente.

3.3.1.1.2 - Secagem ao sol : tempo de exposição

Amostras de 500 gramas de amido fermentado industrial úmido (AFIU, 46,90% de umidade) foram espalhadas em formas de alumínio (30 x 45 cm) e expostas ao sol por tempos de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 horas. Após a exposição ao sol, as amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 5 horas. Na amostra seca por oito horas de exposição ao sol, foram avaliados a viscosidade intrínseca, o teor de esterificação, o padrão de cristalinidade e as propriedades aniônicas, viscoamilográficas e de expansão segundo descrito nos itens 3.2.4, 3.2.5, 3.2.7, 3.2.6, 3.2.10, 3.2.11, respectivamente. Esta amostra, como também a amostra de polvilho azedo comercial (PAC) foram analisadas por espectrometria de ressonância magnética nuclear e infravermelho, de acordo com os itens 3.2.8 e 3.2.9, respectivamente.

3.3.1.1.3 - Secagem ao sol com o uso de filtros: seccionamento da radiação solar

Em caixas de madeira foram colocadas amostras de 18 gramas de AFIU (46,90% de umidade). Na parte superior aberta das caixas foram colocados vidro comum de, 3 mm de espessura e filtros, marca Oriel, dos tipos "long pass" 385, 400, 455, 495, 530 e 850, os quais bloqueiam, respectivamente, radiações de longitude de onda menores que 317, 355, 391, 443,

483, 513 e 807 nm (Tabela 2). Uma caixa sem filtro, contendo 18 gramas de AFIU foi usada como controle. Todas as amostras foram misturadas manualmente com ajuda de uma espátula a cada duas horas. Após 12 horas de exposição ao sol, os filtros foram retirados das caixas para secagem das amostras em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 5 horas. A propriedade de expansão das amostras foi avaliada através do teste de biscoito (item 3.2.11).

Tabela 2. Relação entre longitude de ondas (nm) e % de transmitância dos filtros

Tipo de filtro	Longitude de onda (nm) para o % de transmitância indicado			
	1%*	10%	50%	80%
vidro de janela ^b	317	322	337	370
long pass 385 ^a	355	363	385	412
long pass 400 ^b	391	395	404	419
long pass 455 ^b	443	448	456	469
long pass 495 ^b	483	488	496	507
long pass 530 ^a	513	520	530	545
long pass 850 ^a	807	830	850	875

^a Oriel Optics & Filters: Vol. III (1985)

^b Determinado com espectrofotômetro UV/Visível

*Neste trabalho o nível 1% de transmitância foi considerado como bloqueio total das radiações eletromagnéticas de comprimento de onda menores que a indicada no referido nível.

3.3.1.1.4 - Secagem com lâmpadas de radiação ultravioleta

Uma luminária de alumínio com 4 lâmpadas foi colocada dentro de uma estufa marca FANEM, a uma altura de 10 cm da superfície a ser irradiada. Amostras de 500 gramas de AFIU (46,90% de umidade), espalhadas em formas de alumínio (28,5 x 38 cm) foram submetidas à irradiação e a secagem por 12 horas. Nos ensaios os sistemas de circulação forçada de ar e de aquecimento da estufa foram desligados. A temperatura inicial de secagem foi a temperatura ambiente (25 a 27°C). Ao final do processo de irradiação a temperatura foi de 40 a 42°C.

No primeiro ensaio foram usadas quatro lâmpadas fluorescentes de luz negra de 15w, marca Sylvania e que irradiam na região de 314 a 438 nm (95% luz ultravioleta A, espectro no Anexo 1) com pico em 355 nm. No segundo ensaio foram usadas quatro lâmpadas germicidas de

15w, marca Sankyo Denki, que irradiam no comprimento de onda de 253,7 nm (espectro no Anexo 2).

Neste trabalho as lâmpadas de luz negra e de luz germicida foram respectivamente denominadas lâmpadas de luz UV-A e de luz UV-C.

A amostra seca com lâmpadas de luz UV-A foi analisada por difractometria de raio-x, espectrometria de ressonância magnética nuclear e infravermelho, de acordo com os itens 3.2.7, 3.2.8 e 3.2.9, respectivamente. Também, nesta amostra foram determinados a viscosidade intrínseca, o teor de esterificação e as propriedades aniônicas, viscoamilográficas e de expansão, conforme descrito nos itens 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6, 3.2.10 e 3.2.11, respectivamente. Na amostra seca com lâmpadas de luz UV-C foi avaliada unicamente, a propriedade de expansão (item 3.2.11).

3.3.1.2 - Extração com metanol, variação do pH, tratamento alcalino e tratamento com bissulfito de sódio do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFUV) e do polvilho azedo comercial (PAC)

3.3.1.2.1 - Extração com metanol

Amostras de 150 g (b.s.) de amido fermentado industrial seco ao sol por 8 horas (AFIS), amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A por 12 horas (AFIUV), amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) e polvilho azedo comercial (PAC) foram submetidas a extração soxhlet por 24 horas com metanol 90%. Após extração, as amostras foram dispersas em 225 mL de água destilada e filtradas à vácuo em funil Buchner com papel filtro Whatman nº 1. As amostras foram lavadas com 3 porções de 200 mL de água destilada e a seguir secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 12 horas.

O amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) livre de ácidos orgânicos, após extração com metanol (conforme acima citado) foi submetido a secagem com lâmpadas de luz UV-A, como se descreve a seguir: 40 g (b.s.) dessa amostra foram dispersadas em 65 mL de água destilada, sendo o pH (5,3) da dispersão ajustado para 7,0 com NaOH 0,2 N. Metade da dispersão teve o pH ajustado para 3,8 com HCL 0,2 N. Após recuperação do amido por centrifugação (970 xg, 3 min), as amostras pH 7,0 e 3,8 foram espalhadas em formas de alumínio (10 x 18 cm) e irradiadas com luz UV-A por 12 horas, conforme, o item 3.3.1.1.4. Para efeito de comparação, 40 g (b.s.) de AFIE não extraído com metanol foi disperso em 65 mL de água

destilada. Após a recuperação do amido por centrifugação prosseguiu-se com a secagem com lâmpadas de luz UV-A, conforme acima citado.

A propriedade de expansão das amostras de amido foi avaliada através do teste de biscoito, conforme descrito no item 3.2.11.

3.3.1.2.2 - Variação do pH

Amostras de 200 g (b.s.) de AFIS, AFIUV e PAC foram dispersas em 300 mL de água destilada e o pH original (3,8) foi ajustado para 5,1 e 7,0, pela adição de NaOH 0,2 N. Após 10 minutos de agitação magnética, metade de cada amostra com pH 7,0 teve o pH ajustado para 3,8 com HCL 0,2 N. As amostras foram recuperadas por centrifugação (970 xg, 3 min) e secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 12 horas. A propriedade de expansão das amostras foi avaliada através do teste de biscoito como, descrito no item 3.2.11.

3.3.1.2.3 - Tratamento alcalino

Foi usado o método de KRUGER & RUTERBERG (1967), com algumas modificações. Amostras de 200 g (b.s.) de AFIS, AFIUV e PAC foram dispersas em 300 mL de água destilada, sendo o pH ajustado a 9,7 com NaOH 0,2 N. Após 5 horas a temperatura ambiente (25 a 27°C), as dispersões foram neutralizadas (pH 7,0) com HCl 0,2 N. Metade de cada dispersão de amido teve o pH ajustado a 3,8 com HCL 0,2 N. Após recuperação do amido por centrifugação (970 xg, 3 min), as amostras pH 7,0 e pH 3,8 foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 45°C por 12 horas.

Uma amostra de 370 gramas de amido fermentado industrial úmido (AFIU) foi dispersa em 85 ml de água destilada e submetida ao tratamento alcalino acima citado. A seguir, a dispersão teve o pH ajustado para 3,8 com HCl 0,2 N. O amido recuperado por centrifugação (970 xg, 3 min) foi espalhado em uma forma de alumínio (20,5 x 30 cm) e irradiado por 12 horas com lâmpadas de luz UV-A como descrito no item 3.3.1.1.4.

A propriedade de expansão (PE) das amostras submetidas ao tratamento alcalino foi avaliada através do teste de biscoito segundo, descrito no item 3.2.11.

3.3.1.2.4 - Tratamento com bissulfito de sódio

O tratamento com bissulfito de sódio (NaHSO_3) foi feito de duas maneiras:

- Porções de 15 e 90 mg NaHSO_3 foram adicionadas a 30 g (b.s.) das amostras AFIS, AFIUV e PAC. A seguir, as mostras foram submetidas ao teste de biscoito, conforme indicado no item 3.2.11.
- Amostras de 50 g (b.s.) do AFIS, AFIUV, PAC e amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) foram dispersas, respectivamente, em 100 ml de solução de NaHSO_3 a 5%. O pH das dispersões foi de 4,3 a 4,6. Após 6 horas de agitação magnética a temperatura ambiente, as amostras de amido foram recuperadas por filtração a vácuo em funil Buchner com papel filtro Whatman nº 1. As amostras foram lavadas com 2 porções de 100 mL de água destilada e a seguir secas em estufa com circulação forçada de ar 45°C por 5 horas. Todas as amostras foram submetidas ao teste de coloração com azul de metileno (item 3.2.6). Nas amostras AFIS, AFIUV e PAC foi avaliada a propriedade de expansão conforme descrito no item 3.2.11.

3.3.2 - Métodos da fase II

3.3.2.1 - Secagem em condições controladas com lâmpadas de luz ultravioleta do amido fermentado industrial de mandioca

Neste item foram controladas a temperatura de secagem e a dose de irradiação de luz ultravioleta.

3.3.2.1.1 - Secagem com lâmpadas de luz ultravioleta (UV-A ou UV-C): dose de 100 joules/cm²

Uma luminária de alumínio com 4 lâmpadas foi colocada dentro de uma estufa-incubadora B.O.D, marca FANEM, modelo 347 CD, a uma altura de 7 cm da superfície a ser irradiada. Amostras de 265 gramas (b.s.) dos amidos fermentados, Ourominas, Timboré e Universo secas em estufa, foram reumidificadas e condicionadas a 47 % de umidade. A quantidade de água necessária para atingir o 47% de umidade foi calculada através da seguinte formula:

$$\text{H}_2\text{O (mL)} = [(100 - \text{umidade inicial} / 100 - \text{umidade final}) - 1] \times \text{gramas de amido (b.u.)}$$

As amostras foram condicionadas em uma bateadeira planetária, sendo o volume de água adicionado lentamente, sob constante agitação. Após 5 minutos de mistura, o amido foi colocado em sacos plásticos de polietileno e deixado em repouso por 15 horas dentro de uma geladeira (temperatura de 4 a 7°C).

As amostras condicionadas, espalhadas em uma forma de alumínio (39 x 28,5cm) foram submetidas a ensaios de irradiação a temperatura de 30°C, pelo tempo necessário para atingir dose total de energia UV de 100 joules/cm². O tempo de exposição se obteve ao dividir a dose desejada pela intensidade das lâmpadas, e esta por sua vez foi determinada colocando dentro da estufa um fotômetro a 7 cm de distância das lâmpadas. Todas as amostras foram misturadas manualmente com auxílio de uma espátula, logo após a terceira hora de irradiação. A propriedade de expansão das amostras foi avaliada como descrito no item 3.2.11.

No primeiro ensaio foi usado um conjunto de 4 lâmpadas luz UV-A de 15W, marca Sylvania com irradiação na região de 314 a 438 nm, (95% luz UV-A, com pico em 355 nm). No segundo ensaio foi usado um conjunto de 4 lâmpadas de luz UV-C de 15W, marca Sankyo Denki, com irradiação no comprimento de onda de 253,7 nm. A propriedade de expansão das amostras foi avaliada como descrito no item 3.2.11.

3.3.2.1.2 - Amido fermentado industrial Universo com teores de 25, 35 e 47% de umidade inicial e irradiado com diferentes doses (25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm²) de luz ultravioleta A

Amostras de 265 gramas (b.s.) do amido fermentado industrial, marca Universo seco em estufa, foram condicionadas a 47, 35 e 25%, conforme metodologia descrita no item 3.3.2.1.1. A seguir as amostras foram irradiadas com lâmpadas fluorescentes de luz UV-A de 15W conforme procedimento descrito no item 3.3.2.1.1 até atingir doses de energia de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joules/cm². Todas as amostras foram misturadas manualmente com auxílio de uma espátula, logo após a terceira hora de irradiação. Em todas as amostras foram avaliadas as propriedades de pasta (pH 3,8) e de expansão, segundo descrito nos itens 3.2.10 e 3.2.11, respectivamente. Para a realização dos viscoamilogramas, quando necessário, o pH das dispersões foi ajustado a 3,8 com HCl 0,2 N ou com NaOH 0,2 N.

Nas amostras com umidades iniciais 47 e 25% e irradiadas com doses de 25 e 300 joules/cm² de energia UV-A foram determinados o teor de amilose, a viscosidade intrínseca e o padrão de cristalinidade, conforme descrito nos item 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.7, respectivamente.

Cinquenta gramas das amostras com umidades iniciais de 47 % e irradiadas com doses de 75, 100 e 300 joule/cm² foram tratadas com 100 mL de solução de NaHSO₃ a 5% conforme descrito no item 3.3.1.2.4 para posterior avaliação da propriedade aniônica, descrita no item 3.2.6.

3.4 - Análise estatística

O efeito do tipo de radiação UV no desenvolvimento da propriedade de expansão dos amidos fermentados Universo, Ourominas e Timboré (item 3.3.2.1.1) foi estudado através de um delineamento factorial completo 3 x 2 inteiramente casualizado, sendo o fator 1 o tipo de amostra (3 níveis), e o fator 2 o tipo de luz UV (2 níveis). Os tratamentos de irradiação com luz UV-C ou UV-A na amostra Universo foram feitos em triplicata, enquanto que os correspondentes tratamentos nas amostras Ourominas e Timboré foram feitos em duplicata. Para a análise estatística dos resultados experimentais foi utilizado o programa estatístico STATISTICA versão 6.1.

Os efeitos dos teores de umidade inicial e da dose da radiação ultravioleta A no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo (item 3.3.2.1.2) foi estudado através de um delineamento factorial completo 6 x 3 inteiramente casualizado. Todos os tratamento foram feitos em duplicata, e para a análise estatística dos resultados experimentais foi utilizado o programa estatístico STATGRAPH versão 4.06.

Para a comparação de médias utilizaram-se os testes de Tukey ou de Fisher, a 5 % de probabilidade ($p \leq 0,05$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Fase I: Secagem e levantamento de evidências sobre possíveis modificações químicas relacionada com a propriedade de expansão do amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV

4.1.1 - Efeito da secagem no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado industrial úmido (AFIU)

4.1.1.1 - Efeito do tempo de exposição ao sol

As amostras de amido fermentado industrial úmido (AFIU) secas ao sol produziram biscoitos com valores de volume específico muito altos (superiores a 16 mL/g; Tabela 3), exceto a amostra com 1 hora de exposição ao sol. No entanto, a amostra AFIU seca em estufa produziu biscoitos de baixo volume específico ($5,23 \pm 0,20$ mL/g). Esses resultados mostraram a importância da radiação solar e do tempo de exposição ao sol no desenvolvimento da propriedade de expansão (PE). O valor máximo de volume específico dos biscoitos (19,94 mL/g) foi obtido após 4 horas de exposição do AFIU à radiação solar. A secagem ao sol por tempos superiores a 4 horas não se refletiu em incremento adicional na PE (Tukey, $p \leq 0,05$), permitindo apenas a redução do teor de umidade, a qual poderia ser efetuada por processos convencionais de secagem industrial. No entanto, estes resultados mostraram a necessidade da exposição ao sol por pelo menos 2 horas.

Tabela 3. Efeito do tempo de exposição ao sol* no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado de mandioca.

Tempo de exposição ao sol (horas)	Umidade (%) após o tempo de exposição ao sol	Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)
1	41,40	$7,57^a \pm 0,23$
2	35,20	$17,44^b \pm 0,81$
4	23,90	$19,94^c \pm 1,07$
6	18,31	$19,69^c \pm 1,03$
8	13,67	$19,60^{c,d} \pm 0,99$
10	10,96	$16,85^b \pm 0,96$
12	10,98	$17,24^b \pm 0,89$
14	11,20	$18,22^{b,d} \pm 1,13$

* Exposição ao sol das amostras no mês de março.
¹ Volume médio de 6 biscoitos.
² Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).

4.1.1.2 - Efeito das faixas da radiação solar

Os resultados do volume específico dos biscoitos de amido fermentado industrial de mandioca (AFIU) seco ao sol usando filtros "long pass" e vidro comum estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Volume específico dos biscoitos do amido fermentado de mandioca seco ao sol, sem filtro, usando vidro comum e filtros "long pass".

Tipo de filtro	Radiação(nm)		Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)
	Bloqueada	Transmitida	
"long pass" 850	<807	807 - 3000	5,10 ^a ± 0,12
"long pass " 530	<513	513 - 3000	5,52 ^{a,b} ± 0,22
"long pass " 495	<483	483 - 3000	5,69 ^{a,b} ± 0,14
"long pass" 455	<443	443 - 3000	6,01 ^b ± 0,25
"long pass" 400"	<391	391 - 3000	13,83 ^c ± 0,40
"long pass" 385	<355	355 - 3000	14,51 ^c ± 0,51
vidro comum	<317	317 -3000	16,20 ^d ± 0,56
sem filtro	---	280 - 3000	17,73 ^e ± 0,67

¹ Volume médio de 4 biscoitos.

² Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).

A análise dos resultados usando filtros "long pass" 455, 495, 530 e 850, os quais bloqueiam radiações de comprimento de onda inferiores a 443, 483, 513 e 807 nm, respectivamente, mostrou que as radiações de comprimento de onda superiores a 443 nm não contribuíram com o desenvolvimento da PE, visto que os biscoitos produzidos apresentaram baixos volumes específicos (5,1 a 6,00 mL/g). Estes resultados concordaram com os obtidos por DUFOUR et al. (1994), que mostraram que a faixa de radiação infravermelho ($\lambda = 800$ a 3000 nm) não está envolvida no desenvolvimento da propriedade de expansão (PE).

O AFIU seco ao sol sem o uso de filtro, que recebeu toda a irradiação ultravioleta (UV-B, $\lambda = 280$ a 315 nm + UV-A, $\lambda = 315$ a 400 nm) que atinge a superfície da terra, produziu o biscoito de maior volume específico (17,73 mL/g). Com o uso dos filtros de vidro comum e "long pass" 400 na secagem do amido fermentado (AFIU), foi observado decréscimo significativo (Tukey, $p \leq 0,05$) nos volumes específicos dos biscoitos na ordem: vidro comum (16,20 mL/g), filtro "long

pass" 400 (13,83 mL/g). A diminuição do volume específico foi decorrente do aumento do bloqueio da radiação UV-A. Estes resultados nos permitem afirmar que o segmento da luz UV-A da radiação solar (315 a 400 nm) contribuiu para o desenvolvimento da propriedade de expansão (PE), o que discorda dos resultados obtidos por DUFOUR et al. (1994).

A obtenção de amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS) com excelente propriedade de expansão com o uso de vidro comum, que bloqueia o segmento de radiação UV-B (280 a 315 nm) indicou que esse faixa não foi indispensável no desenvolvimento da PE, visto que foram obtidos biscoitos altamente expandidos, com volume específico de 16,20 mL/g. No entanto, DUFOUR et al. (1994) mostraram a importância desse segmento no desenvolvimento da PE.

Por outro lado, a interpretação dos resultados usando filtros "long pass" 400 e 455, indicaram que segmentos ou linhas da radiação solar no intervalo de comprimento de onda de 391 a 443 nm também contribuíram no desenvolvimento da PE.

4.1.1.3 - Efeito da secagem usando lâmpadas de luz ultravioleta

Os resultados obtidos com amido fermentado seco em estufa na presença de lâmpadas de luz ultravioleta (Tabela 5) mostraram que as radiações na região de 314 a 438 nm (95% de luz UV-A) e a irradiação ultravioleta de comprimento de onda de 253,7 nm, induziram o desenvolvimento da PE. O maior volume específico do biscoito elaborado com a amostra irradiada com lâmpadas germicidas (UV-C, $\lambda = 253,7$ nm) pode ser devido ao tipo da radiação ou à maior dose de energia UV, visto que essas lâmpadas possuem maior potência de irradiação UV em relação às lâmpadas de luz negra (95% de luz UV-A), com a mesma potência nominal (PHILIPS, s.d.).

Tabela 5. Efeito da secagem com lâmpadas de luz ultravioleta no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado de mandioca.

Lâmpadas	Irradiação UV (nm)	Tempo de irradiação (horas)	Volume específico do biscoito ^{1,2} (mL/g)
Luz negra 15W	314-438*(UV-A)	12	13,75 ^a ± 0,39
Germicida 15W	253,7 (UV-C)	12	14,82 ^b ± 0,43

*Pico em 355 nm, 95 % de luz UV-A (315-400 nm).

¹ Volume médio de 6 biscoitos.

² Médias com letras diferentes diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).

4.1.2 - Efeitos da extração com metanol, da variação do pH, do tratamento alcalino e do bissulfito de sódio na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol, do amido industrial seco com lâmpadas de luz UV-A e do polvilho azedo comercial

Neste item, foram estudados os efeitos da extração soxhlet com metanol, da variação do pH, do tratamento alcalino e da adição de bissulfito de sódio na PE do amido fermentado seco ao sol por oito horas (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) por 12 horas (conforme descrito no item 3.3.1.1.4) e do polvilho azedo comercial (PAC).

4.1.2.1 - Efeito da extração com metanol

Para estudar a importância dos ácidos orgânicos no desenvolvimento da PE foi feita a extração, com metanol, dos ácidos orgânicos presentes no amido fermentado seco em estufa (AFIE), *antes da irradiação* com lâmpadas de luz UV-A. Na Tabela 6 estão apresentados os volumes específicos dos biscoitos elaborados com essa amostra irradiada com lâmpadas luz UV-A nos pH 3,8 e 7,0. Observou-se que a extração dos ácidos orgânicos do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) prejudicou o desenvolvimento da PE, independente do pH no qual as amostras foram irradiadas. Esses resultados indicam que a presença dos ácidos orgânicos, durante a irradiação com luz UV-A, é de vital importância para a obtenção de amido fermentado com boa PE (volume específico dos biscoitos superior a 13 mL/g).

Tabela 6. Volumes específicos dos biscoitos elaborados com amostras do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE) extraído com metanol e irradiado com lâmpadas de UV-A por 12 horas, nos pHs 3,8 e 7,0.

AFIE	pH antes da irradiação	Volume específico ^{1,2} (mL/g)
Tratado com metanol	7,0	5,70 ^a ± 0,31
Tratado com metanol	3,8	7,59 ^b ± 0,32
Não tratado	3,8	13,98 ^c ± 0,53

¹ Volume médio de 6 biscoitos.

² Médias com letras diferentes diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).



Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 7 foi observado que os volumes específicos dos biscoitos produzidos com o polvilho azedo comercial (PAC) foram aumentados após extração com metanol, enquanto que, o amido fermentado seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) não sofreu variação na PE. No caso do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), os biscoitos tiveram ótima expansão, embora tenha sido observado valores de volumes específicos dos biscoitos inferiores em relação a amostra não tratada. No entanto, a interpretação destes resultados indicaram que, a extração com metanol, não causou um prejuízo qualitativo na PE das amostras AFIS, AFIUV e PAC.

Tabela 7. Efeito da extração com metanol na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).

	Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)		
	AFIS	AFIUV	PAC
Tratado	16,72 ^a ± 0,38	13,75 ^a ± 0,39	19,95 ^a ± 0,84
Não tratado	19,60 ^b ± 0,90	13,98 ^a ± 0,42	15,77 ^b ± 0,44

¹Volume médio de 6 biscoitos.

² Para uma determinada amostra, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, p≤0,05).

CAMARGO et al. (1988) sugeriram que os ácidos orgânicos adsorvidos pelo amido fermentado seco ao sol poderiam-se evaporar durante o cozimento da massa, ajudando, juntamente com o vapor de água, na expansão do biscoito. MESTRES & ROUAU (1997) sugeriram que se, o ácido láctico tem alguma influência na PE do amido fermentado seco ao sol, seria de maneira indireta, através dos produtos da sua degradação. No entanto, os resultados obtidos neste estudo indicaram que os ácidos orgânicos "livres" presentes no amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A, ou os produtos que se possam formar durante a secagem partir do ácido láctico (polilactatos e produtos da sua degradação), os quais foram posteriormente retirados do amido pelo metanol, não estão relacionados com a PE.

Desta forma, com base nesses resultados e conforme trabalhos citados no item 2.5 sugere-se a hipótese de que a PE é derivada de *alguma modificação* do grânulo de amido, na presença de ácidos orgânicos, presumivelmente de *natureza química* e catalisada pela luz UV da radiação solar.

Segundo BRABET & DUFOUR (1993), a PE do amido fermentado de mandioca poderia estar relacionada com a formação de uma rede tridimensional, resultante de uma reação fotoquímica entre o ácido lático e o amido fermentado, por ocasião da secagem ao sol.

4.1.2.2 - Efeito da variação do pH

Na Tabela 8 são apresentados os efeitos da variação do pH na PE do AFIS, AFIUV e do PAC. Foram observadas perdas marcantes na PE no pH 7,0, principalmente no AFIS, porém mantendo a PE em níveis aceitáveis. No entanto, quando as amostras no pH 7,0 tiveram o pH reajustado para 3,8, observou-se recuperação total da PE nas amostras AFIUV e PAC, e parcialmente na amostra AFIS. Estes resultados mostraram que o tratamento de dispersão do amido em pH 7,0 por 10 minutos não destruiu as possíveis *modificações químicas* no amido responsáveis pela PE.

Tabela 8. Efeito da variação do pH na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).

	Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)		
	AFIS	AFIUV	PAC
pH 3,8 (natural)	19,60 ^a ± 0,99	13,75 ^a ± 0,39	15,77 ^a ± 0,44
pH 5,1	19,74 ^a ± 0,41	13,50 ^a ± 0,37	18,37 ^b ± 0,74
pH 7,0	11,76 ^b ± 0,72	10,11 ^b ± 0,30	13,16 ^c ± 0,53
pH 7,0 reajustado a 3,8	16,17 ^c ± 0,54	13,31 ^a ± 0,43	15,68 ^a ± 0,62

¹Volume médio de 6 biscoitos.

² Para uma determinada amostra, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, p≤0,05).

Se a propriedade de expansão está relacionada com alguma *modificação química* introduzida durante a secagem ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A do amido fermentado, a perda parcial dessa propriedade nas amostras-pH 7,0 pode ser o resultado da presença de alguma *modificação química* suscetível de ser danificada em meio neutro, quando submetida ao aquecimento.

Como o ácido láctico é o ácido orgânico predominante no amido fermentado (CÁRDENAS & BUCKLE, 1980; CEREDA & BONASSI, 1985; ALARCÓN, 1991; GIRAUD & RAIMBULT, 1991) é provável que, na secagem ao sol, aconteça uma reação fotoquímica entre esse ácido e o amido, conforme sugerido por BRABET & DUFOUR (1993). Seguindo essa linha de raciocínio, a reação mais provável seria a esterificação do amido pelo ácido láctico. Também, é possível que a luz UV catalise a oxidação do amido (PEAT et al., 1948), introduzindo nas macromoléculas grupos carbonilas e/ou carboxila. A perda parcial da PE nas amostras pH-7,0 poderia ser justificada com base nestas duas hipóteses levantadas, considerando que ésteres do ácido láctico são facilmente hidrolisados (BERGER, 1981) e os grupos carbonilas (aldeídos e cetonas) de amidos oxidados são suscetíveis ao calor em meio neutro (MUHRBECK, 1990) ou em soluções de acetato de sódio ou de potássio (ABDEL-AKHER, 1982) nas quais o pH é de 7,4 a 8,0. Portanto, ésteres do ácido láctico e grupos carbonilas podem ser considerados como as *modificações químicas* no amido que podem ser danificadas durante o assamento da massa do biscoito.

4.1.2.3 - Efeito do tratamento alcalino

O amido fermentado industrial úmido (AFIU) foi submetido ao tratamento alcalino (TA, 0,15 meq OH^- /g de amido) antes da secagem com lâmpadas luz UV-A para determinar o efeito do referido tratamento no desenvolvimento da PE. Os biscoitos elaborados com as amostras, com e sem tratamento alcalino apresentaram volumes específicos significativamente similares (Tukey, $p \leq 0,05$), respectivamente, de $13,57 \pm 0,73$ e $13,75 \pm 0,39$ mL/g. Este resultado mostrou que o *tratamento alcalino do AFIU, antes de sua secagem, não prejudicou o desenvolvimento da PE.*

No entanto, o tratamento alcalino (TA) causou enorme perda na PE das amostras secas ao sol (AFIS e PAC) ou com lâmpadas UV-A (AFIUUV). O reajuste do pH 7,0 das amostras para o pH 3,8 não causou recuperação expressiva dessa propriedade (Tabela 9), mostrando que o TA prejudicou de forma irrecuperável a PE.

Tabela 9. Efeito do tratamento alcalino (TA) na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).

	Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)		
	AFIS	AFIUV	PAC
Não tratado	19,60 ^a ± 0,90	13,75 ^a ± 0,39	15,77 ^a ± 0,44
TA, neutralizado (pH 7,0)	6,27 ^b ± 0,32	4,43 ^b ± 0,28	5,88 ^b ± 0,47
TA, pH reajustado a 3,8	8,80 ^c ± 0,40	5,81 ^c ± 0,22	8,37 ^c ± 0,45

¹Volume médio de 6 biscoitos.

² Para uma determinada amostra, médias com letras diferentes diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$)

Considerando-se que, são necessários níveis de 0,94 a 1,88 meq de NaOH por grama de amido para iniciar o processo de gelatinização (MAHER, 1983), julgamos que o TA não causou a gelatinização do amido, visto que foram usados apenas 0,07 a 0,096 meq de NaOH por grama de amido, sendo que de 65 a 70% da soda foi gasta para neutralizar o amido. Por outro lado, o TA do amido fermentado industrial úmido (AFIU), antes da secagem com lâmpadas de luz UV-A, não prejudicou o desenvolvimento da PE desse amido. Portanto, acreditamos que o prejuízo na PE das amostras AFIS, AFIUV e PAC causado pelo TA não foi devido à gelatinização do amido e sim à possível alteração ou danificação das *modificações químicas* formadas durante a secagem, as quais estão relacionadas com a PE.

Estes resultados vêm reforçar a hipótese da PE ser decorrente da esterificação e/ou oxidação do amido (item 4.1.2.2), visto que essas modificações químicas em amidos são suscetíveis ao TA. As ligações ésteres são hidrolisadas (KRUGER & RUTENBERG, 1967; JAROWENKO, 1986; TRUBIANO, 1986) e os amidos contendo grupos carbonilas sofrem degradação, com cisão das macromoléculas (BEL-AYCHE & ZIDERMAN, 1973; ABDEL-AKHER, 1982), obtendo-se, entre os vários produtos finais, ácidos carboxílicos livres (SMITH, 1967, ABDEL-AKHER, 1982).

4.1.2.4 - Efeito do tratamento com bissulfito de sódio

O adição de 0,05% de bissulfito de sódio (15 mg/30 g amido b.s.) nas amostras AFIS, AFIUV e PAC causou a perda parcial da propriedade de expansão (Tabela 10). A adição de 0,3%

de NaHSO₃ (90 mg/30 g amido b.s.) e o tratamento dessas amostras com solução de NaHSO₃ a 5%, causaram prejuízo ainda maior na PE.

Tabela 10. Efeito do bissulfito de sódio na propriedade de expansão do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS), do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUUV) e do polvilho azedo comercial (PAC).

	Volume específico dos biscoitos ^{1,2} (mL/g)		
	AFIS	AFIUUV	PAC
Não tratado	19,60 ^a ± 0,90	13,75 ^a ± 0,39	15,77 ^a ± 0,44
Bissulfito de sódio 15mg/30g amido ³	13,12 ^b ± 0,69	9,45 ^b ± 0,55	10,73 ^b ± 0,40
Bissulfito de sódio 90mg/30g amido ³	4,80 ^c ± 0,35	3,50 ^c ± 0,35	3,70 ^c ± 0,45
Solução de bissulfito de sódio 5% ⁴	4,42 ^c ± 0,40	3,24 ^c ± 0,25	3,31 ^c ± 0,33

¹Volume médio de 6 biscoitos.
² Para uma determinada amostra, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, p≤0,05).
³Adicionado ao amido (b.s.) ao fazer o biscoito.
⁴ 50 g de amido tratados com 100 mL de NaHSO₃ a 5% e seco em estufa foi usado no teste de biscoito. O pH da dispersão foi de 4,5.

Vários trabalhos mostram que o bissulfito de sódio reage com os grupos aldeídos (MEHLTRETTER, 1964; ZIDERMAN & BEL-AYCHE, 1972; RADLEY, 1976a; ABDEL-AKHER, 1982; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; SALOMONS, 1992) formando sulfonatos. Por outro lado, em concentrações menores que 0,1%, o bissulfito atua como pró-oxidante em géis de amido de mandioca, causando depolimerização das macromoléculas do amido, enquanto que em altas concentrações de bissulfito (acima de 0,1%) o referido efeito não é observado (MAT HASHIM et al., 1992; PATERSON et al.,1994; PATERSON et al.,1997).

A menor perda da propriedade de expansão das amostras AFIS, AFIUUV e PAC foi observada na concentração 0,05% (15 mg/30 g de amido b.s.), na qual o bissulfito atua como pró-oxidante. Portanto, acredita-se que as perdas parciais da propriedade de expansão das amostras AFIS, FIUV e PAC não foram devido ao efeito pró-oxidante do bissulfito na concentração 0,05%, mas à alteração das *modificações químicas* responsáveis pela propriedade de expansão. *Devido a especificidade do bissulfito, sugere-se a presença de grupos aldeídos entre as modificações químicas relacionadas com a PE.*

4.1.3 - Caracterização do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz ultravioleta A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC)

Neste item foram feitas análises químicas, viscoamilográficas e instrumentais visando determinar mudanças químicas e reológicas no amido fermentado decorrente da secagem ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A.

4.1.3.1 - pH e acidez titulável

As determinações de pH e de acidez titulável de amostras do amido fermentado industrial de mandioca úmido (AFIUV) e seco por três diferentes métodos (estufa, lâmpadas UV-A por 12 horas, e ao sol por 8 horas), de uma amostra de polvilho azedo comercial e de uma amostra de amido nativo industrial de mandioca são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de umidade, pH e acidez titulável dos amidos fermentados e nativo de mandioca.

Amostras de amido	Umidade ^{1,2} (%)	pH ^{1,2}	Acidez titulável ^{1,2} (meq/100g b.s)
Fermentado industrial úmido (AFIU)	46,90 ^a ± 0,35	3,55 ^a ± 0,00	10,52 ^a ± 0,03
Fermentado industrial seco-estufa (AFIE)	10,80 ^b ± 0,03	3,75 ^b ± 0,03	7,16 ^b ± 0,04
Fermentado industrial seco-luz UV-A (AFIUV)	11,08 ^b ± 0,17	3,80 ^b ± 0,01	6,80 ^c ± 0,04
Fermentado seco ao sol-8h (AFIS)	12,95 ^c ± 0,14	3,80 ^b ± 0,03	6,09 ^d ± 0,03
Polvilho azedo comercial (PAC)	14,03 ^d ± 0,07	3,81 ^b ± 0,04	5,30 ^e ± 0,07
Nativo industrial	12,43 ^c ± 0,11	5,62 ^c ± 0,01	0,43 ^f ± 0,01

¹Média de duas determinações.

² Para uma determinada amostra, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, p≤0,05).

Os baixos valores de pH e os altos valores de acidez titulável encontrado nas amostras de amido fermentado industrial (AFIU, AFSE, AFIUV e AFIS) e no polvilho azedo comercial (PAC), é resultado de uma atividade microbiana intensa, durante o processo de fermentação do amido, de bactérias ácido lácticas, próprias deste tipo de fermentação. Resultados similares foram obtidos por CÁRDENAS & BUCKLES (1980), CEREDA & LIMA (1981) e CARVALHO (1994).

Foi observado o aumento do pH e diminuição da acidez titulável no amido fermentado úmido quando ao mesmo foi submetido as secagem em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) e luz UV-A (AFIUV) o que resultou certamente da evaporação parcial de ácidos orgânicos durante a secagem. No entanto, foi observado um decréscimo significativo (Tukey, $p \leq 0,05$) na acidez titulável do amido fermentado seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) ou ao sol (AFIS), em relação ao amido fermentado seco em estufa (AFIE). DUFOUR et al. (1994), observaram decréscimo no nível de ácido láctico na secagem do amido fermentado de mandioca com luz ultravioleta B, enquanto que o nível desse ácido se manteve constante quando o amido fermentado foi seco em estufa a 40°C.

Os menores valores de acidez titulável apresentados pelo AFIS e pelo AFIUV em relação ao AFIE, podem ser devido a possíveis decomposições fotoquímicas (PALIT & DHAR, 1930) dos ácidos orgânicos e/ou a formação de ligações químicas (ésteres) entre os ácidos orgânicos e o amido, catalisados pela luz ultravioleta e/ou visível da radiação solar.

4.1.3.2 - Coloração com azul de metileno

As amostras de polvilho azedo comercial (PAC), amido fermentado industrial secas ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) quando tratadas com azul de metileno, apresentaram coloração azul fraca similar à observada com os amidos fermentado seco em estufa (AFIE) e nativo industrial, contrastando com a coloração azul intensa do amido de batata nativo, usado com padrão de amido aniônico (Tabela 12). Estes resultados indicaram que as secagens do amido fermentado industrial, ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A, não introduziram características aniônicas que poderiam ser decorrentes da oxidação de grupos -OH para grupos -COOH ou da introdução de radicais orgânicos carregados negativamente.

No entanto, quando os amidos fermentados foram tratados com solução de bissulfito de sódio a 5%, foi observada coloração azul ligeiramente mais intensa, com alguns grânulos (3 a 5%) notadamente azuis nas amostras AFIUV, AFIS, PAC, enquanto que a intensidade da coloração azul do AFIE não foi modificada. *Este resultado indicou que o bissulfito reagiu com os amidos secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A conferindo-lhes características aniônicas (formação de sulfonatos), o que sugere a presença de grupos aldeídos nesses amidos, procedentes da oxidação dos grupos -OH* (Figura 8).

Tabela 13. Teores de lactilos determinados nos amidos nativo industrial, fermentado industrial seco em estufa (AFIE), fermentado industrial seco ao sol (AFIS), fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e no polvilho azedo comercial (PAC).

Amostra	Teor de lactilo ^{1,2}
Amido nativo	0,0688 ^a ± 0,0043
AFIE	0,0678 ^a ± 0,0055
AFIS	0,0670 ^a ± 0,0064
AFIUV	0,0653 ^a ± 0,0060
PAC	0,0682 ^a ± 0,0086

¹ Média de três determinações.

² Médias com letra iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).

Estes resultados concordaram com os de MESTRES & ROUAU (1997), que não observaram aumento no teor de ácidos orgânicos (expressos como ácido láctico) no amido fermentado seco ao sol após hidrólise com ácido sulfúrico. O aumento do teor de ácidos orgânicos seria uma indicação da presença de ligações ésteres.

4.1.3.4 - Viscosidade intrínseca e teor de amilose

Os resultados da análise de viscosidade intrínseca das diferentes amostras de amido estão apresentadas na Tabela 14. O amido nativo industrial apresentou a maior viscosidade intrínseca ($2,56 \pm 0,02$), sendo praticamente igual ao valor determinado por PLATA-OVIEDO & CAMARGO (1995) em amostra de amido nativo industrial (2,57), e maior que os valores de 2,15-2,22-2,34 (RAMIREZ-ASQUIERI, 1990), 2,30 (FRANCO et al., 1988) e 2,45 (CIACCO & D'APPOLONIA, 1976) determinados em diferentes amostras de amidos nativos brasileiros.

O valor de viscosidade intrínseca do polvilho azedo comercial ($0,96 \pm 0,03$) situou-se próximo ao valor 1,08 determinado em amostra de polvilho azedo comercial (RAMIREZ-ASQUIERI, 1990). Por outro lado, PLATA-OVIEDO & CAMARGO (1995) encontraram valores de viscosidade intrínseca de 0,74 (amostra A) e 1,23 (amostra B). Segundo estes últimos autores, os menores valores de viscosidade intrínseca apresentados pelos polvilhos azedos foram devido à hidrólise parcial do grânulo de amido durante a etapa de fermentação.

Tabela 14. Viscosidade intrínseca e teor de amilose das amostras de amido de mandioca

Amostras de amido	Viscosidade intrínseca ^{1,2} (dL/g)	Amilose ^{1,2} (%) ³
Amido nativo industrial	2,56 ^a ± 0,02	18,92 ^a ± 0,52
Fermentado industrial seco-estufa (AFIE)	1,59 ^b ± 0,01	18,51 ^a ± 0,34
Fermentado industrial seco-luz UV-A (AFIUUV)	1,29 ^c ± 0,03	18,70 ^a ± 0,42
Fermentado industrial seco ao sol-8 h (AFIS)	1,16 ^d ± 0,04	18,66 ^a ± 0,21
Polvilho azedo comercial (PAC)	0,96 ^e ± 0,03	17,48 ^a ± 0,31

¹Média de duas determinações.

² Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, $p \leq 0,05$).

³ % do amido em base seca.

O amido fermentado industrial úmido (AFIU), quando seco em estufa apresentou valor de viscosidade intrínseca ($1,59 \pm 0,01$) significativamente maior (Tukey, $p \leq 0,05$) que os valores encontrados nesta mesma amostra seca com lâmpadas de luz UV-A ($1,29 \pm 0,03$) ou ao sol ($1,16 \pm 0,02$), concordando com as observações de PLATA-OVIEDO & CAMARGO (1998), que relataram que amostras de amido de mandioca tratadas com ácidos orgânicos e secas ao sol apresentaram valores de viscosidade intrínseca ligeiramente inferiores às mesmas amostras secas em estufa. Também, MESTRES & ROUAU (1997) observaram queda na viscosidade intrínseca do amido fermentado durante a sua secagem ao sol, sendo esta bem acentuada na segunda hora de secagem.

Na química e tecnologia de amidos, a queda da viscosidade intrínseca representa a diminuição do tamanho das macromoléculas do amido causada por tratamentos hidrolíticos ou oxidativos que, além de transformar os grupos hidroxilas em grupos carbonilas e carboxilas, também provoca a cisão das macromoléculas (RADLEY, 1976b; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; WURZBURG, 1986).

Estes resultados indicaram que o baixo valor de viscosidade intrínseca do amido fermentado seco em estufa, em relação ao amido nativo (tomado como referência), foi causado pela hidrólise do amido durante a fermentação. Por outro lado, os menores valores de viscosidade intrínseca do amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A em relação ao amido fermentado seco em estufa, foi decorrente da hidrólise e/ou oxidação do amido (item 4.1.3.2) durante a secagem. Conseqüentemente, os baixos valores de viscosidade intrínseca das amostras

AFIU, AFIS e PAC resultaram do efeito da cisão parcial das macromoléculas do amido durante as etapas de fermentação e secagem. Na fermentação, a quebra das macromoléculas seria decorrente de uma hidrólise “clássica”, causada pelos ácidos orgânicos e enzimas amilolíticas produzidas durante essa etapa (GOMEZ et al., 1994), enquanto que na secagem ao sol do amido fermentado, a quebra das macromoléculas não poderia ser atribuída à ação de enzimas amilolíticas remanescentes da fermentação, já que testes viscoamilográficos com cloreto de mercúrio indicaram atividades amilolíticas muito baixas (quase nula, item 4.1.3.6.2), e uma possível ação dessas enzimas seria inibida pelo pH 3,8 e pela secagem do amido. Além disso, MESTRES & ROUAU (1997) não detectaram atividade amilolítica no amido fermentado úmido, após 33 dias de fermentação.

Com base nos resultados obtidos, acredita-se que a queda da viscosidade intrínseca, do amido fermentado durante a secagem ao sol ou com lâmpadas UV-A, seja devida à hidrólise oxidativa do amido, com introdução de grupos aldeídos (item 4.1.3.2), catalisada pela luz UV-A. Cabe lembrar que vários trabalhos (PEAT et al., 1948; MASSOL, citado por PHILLIPS, 1963; SAMEC citado por TOMASIK & ZARANYIKA, 1995) relataram a degradação oxidativa da amilose e/ou do amido ao serem irradiados com luz ultravioleta, na ausência de fotossensibilizadores (item 2.5).

Como os amidos contendo grupos carbonilas (aldeídos e cetonas) são suscetíveis à degradação alcalina (BEL-AYCHE & ZIDERMAN, 1972; ABDEL-AKHER, 1982; MUHRBECK et al., 1990), a contribuição isolada da hidrólise oxidativa na queda da viscosidade intrínseca dos amidos secos ao sol ou com luz UV-A poderia ser determinada usando a forma reduzida desses amidos, estável em meio alcalino (SCHAEFER et al., 1962; BEL-AYCHE & ZIDERMAN, 1972).

Os amidos fermentados secos em estufa, ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A apresentaram teores de amilose similares entre si (aproximadamente 18,6%, Tabela 14), e não diferiram estatisticamente (Tukey, $p \leq 0,05$) dos teores de amilose determinados no amido nativo industrial (18,92%) e no polvilho azedo comercial (17,48%). Estes valores, concordaram com os valores de amilose, na faixa de 17,3 a 19,4%, determinados por CAMARGO et al. (1988) em oito amostras de amido de mandioca procedentes do Estado de Minas Gerais. Estes autores também relataram não terem encontrado diferenças significativas entre os teores de amilose de 4 amostras de amidos fermentados secos ao sol e os respectivos amidos não fermentados.

Normalmente, quando os amidos são submetidos a longos tempos de hidrólise, o teor de amilose diminui em função do tempo de hidrólise (ROBIN et al., 1974; BILIADERIS et al., 1981; RAJA, 1994), indicando decréscimo no comprimento da amilose com conseqüente redução da capacidade de complexar-se com o iodo (coloração azul de menor intensidade).

Os baixos valores de viscosidade intrínseca do amido fermentado seco ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A em relação ao amido nativo industrial (tomado como referência), indicaram redução no tamanho das macromoléculas do amido. No entanto a extensão da hidrólise/oxidação não foi suficiente para diminuir o grau de polimerização da amilose ao ponto de diminuir a sua capacidade de complexação com o iodo.

4.1.3.5 - Difractogramas de raio-x

Os difractogramas do amido nativo industrial e do PAC (Figura 9) e dos amidos fermentados secos em estufa, com lâmpadas de luz UV-A ou ao sol (Figura 10) apresentaram padrão de cristalinidade tipo A, que se caracteriza por apresentar picos nas proximidades de $15^\circ(2\theta)$, $17^\circ(2\theta)$, $18^\circ(2\theta)$ e $24^\circ(2\theta)$, concordando com os resultados obtidos por ROSENTHAL (1973), FRANCO et al. (1988), RAJA (1994), FRANCO & CIACCO (1992) e FERNANDEZ et al. (1996) em amido nativo de mandioca. No entanto DREHER & BERRY (1983) e ZOBEL (1988) informaram difractograma tipo C, o mesmo encontrado por CAMARGO et al. (1988), PLATA-OVIEDO & CAMARGO (1995) tanto para o amido nativo como para o amido fermentado seco ao sol.

Os perfis dos difractogramas dos amidos fermentados secos com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) ou ao sol (AFIS) foram muito similares e não apresentaram diferenças entre si na intensidade dos picos, no entanto ambos os difractogramas mostraram picos de maior intensidade em relação ao amido fermentado seco em estufa. Este resultado sugeriu que a secagem com lâmpadas de luz UV-A ou ao sol causou aumento na cristalinidade relativa do amido fermentado. Resultados similares de cristalinidade relativa foram obtidos através da integração das áreas dos quatro picos principais [15, 17, 18 e 23 (2θ)] dos difractogramas (SAHAI & JACKSON, 1996) (Tabela 15).

Por outro lado, por ambos os métodos de determinação da cristalinidade, o amido nativo e o polvilho azedo comercial (PAC) apresentaram níveis de cristalinidade similares.

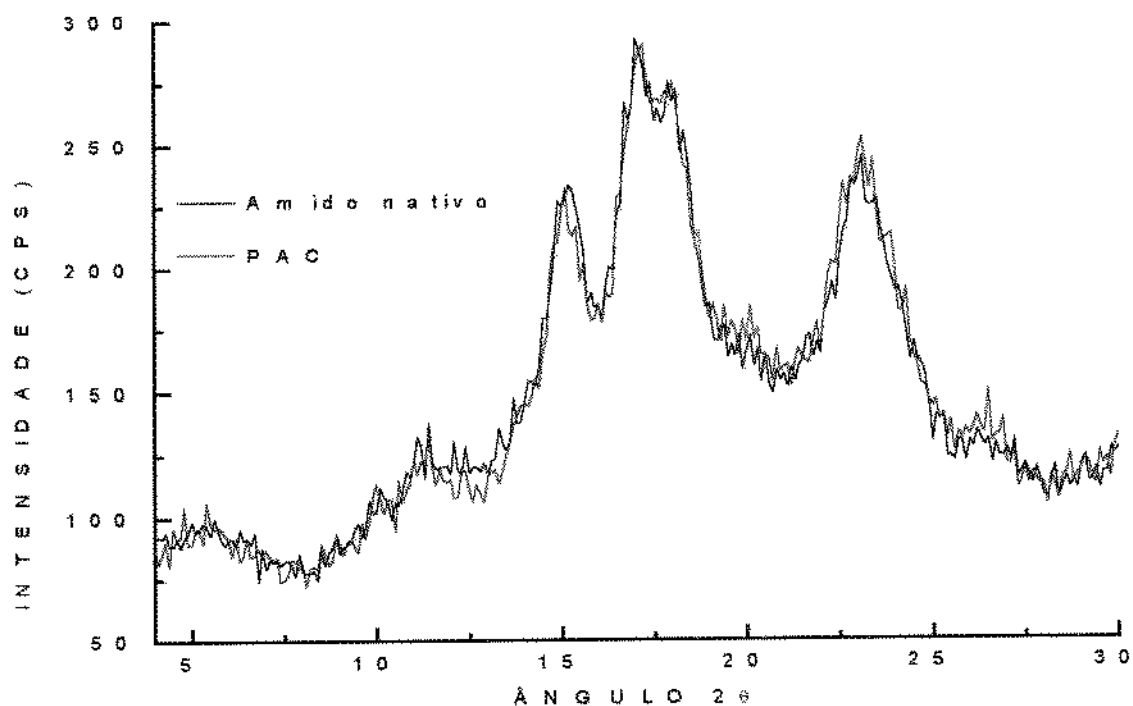


Figura 9. Difractogramas de raio-x do amido nativo de mandioca e do polvilho azedo comercial (PAC).

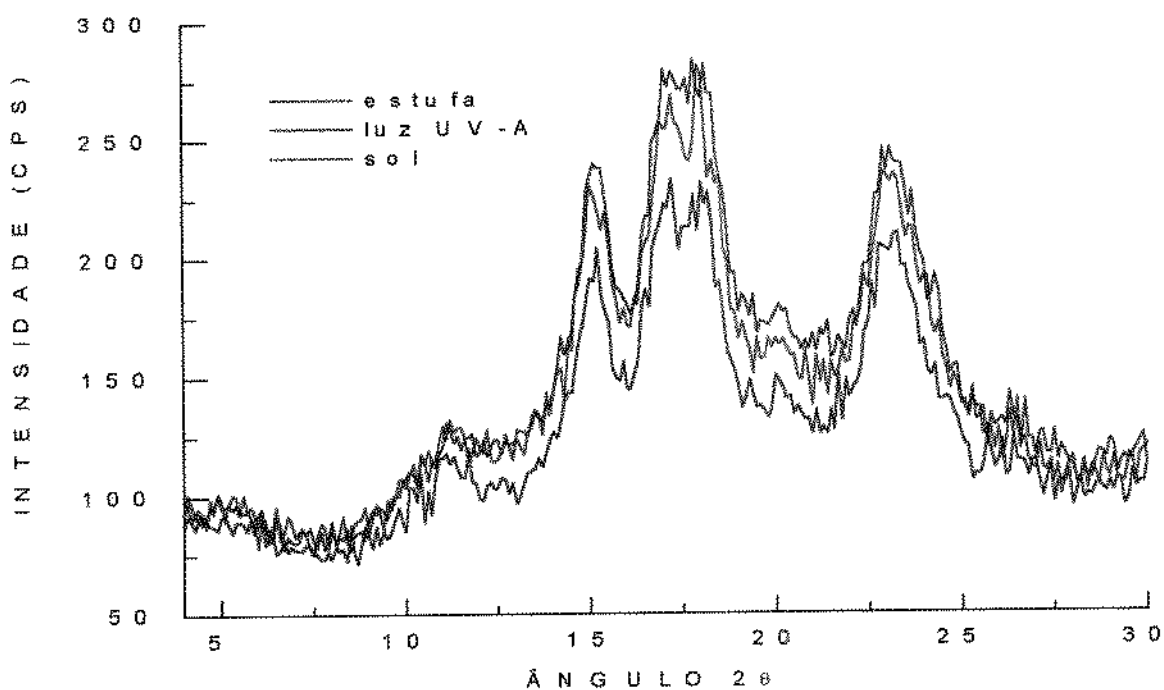


Figura 10. Difractogramas de raio-x do amido fermentado industrial de mandioca seco em estufa, com lâmpadas UV-A ou ao sol.

Tabela 15. Somatória das área dos quatro picos principais dos difractogramas de raio-x dos amidos fermentados secos em estufa (AFIE), com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) ou ao sol (AFIS), do polvilho azedo comercial (PAC) e do amido nativo industrial de mandioca.

Amostra de amido	Somatória das área (cm ²) dos picos dos difractogramas de raio-x
AFIE	18,20
AFIUV	22,70
AFIS	20,70
PAC	22,75
Amido nativo industrial	22,45

4.1.3.6 - Propriedades de pasta

4.1.3.6.1 - Efeito da fermentação e do tipo de secagem

Na Tabela 16 e na Figura 11 são apresentados, respectivamente, os parâmetros viscoamilográficos e as curvas viscoamilográficas dos amidos de mandioca. O amido nativo industrial (usado com referência) apresentou curva viscoamilográfica típica, que se caracteriza por um incremento abrupto da viscosidade até atingir o pico máximo, seguido de acentuada queda da mesma (ROSENTHAL, 1973; PLATA-OVIEDO, 1991). As amostras de amidos fermentados industriais seco em estufa (AFIE) ou ao sol (AFIS) e do polvilho azedo comercial (PAC) apresentaram curvas viscoamilográficas com valores de viscosidades menores que as do amido nativo industrial. Este comportamento é resultado da hidrólise ácido-amilolítica do amido durante o processo de fermentação, tornando os grânulos de amido mais solúveis, principalmente a temperaturas acima da temperatura de gelatinização (PLATA-OVIEDO & CAMARGO, 1995).

O tipo de secagem (estufa, ao sol, lâmpadas UV-A) causou grandes diferenças no comportamento viscoamilográfico do amido fermentado. Foi observado que os amidos fermentados, seco ao sol (AFIS) ou com lâmpadas UV-A (AFIUV), exibiram maiores valores de temperatura inicial de pasta, menores valores de viscosidades máxima e de viscosidade nas

Tabela 16. Parâmetros viscoamilográficos (6,2% p/v) do amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV), do polvilho azedo comercial e do amido nativo de mandioca industrial.

Amostras	Temperatura (°C)		Viscosidade (U.A.)			
	Pasta	Pico	Máxima	90°C Inicial	90°C Final	30°C
AFIE ¹	54,0	64,0	680	410	200	480
AFIUV ¹	55,6	61,8	640	230	130	230
AFIS ¹	55,6	62,0	620	200	100	210
Polvilho azedo comercial (PAC) ¹	59,0	66,1	335	105	60	125
Amido nativo industrial ²	59,8	70,6	880	470	315	630

¹pH 3,8; ²pH 5,7

U.A. = unidades amilográficas.

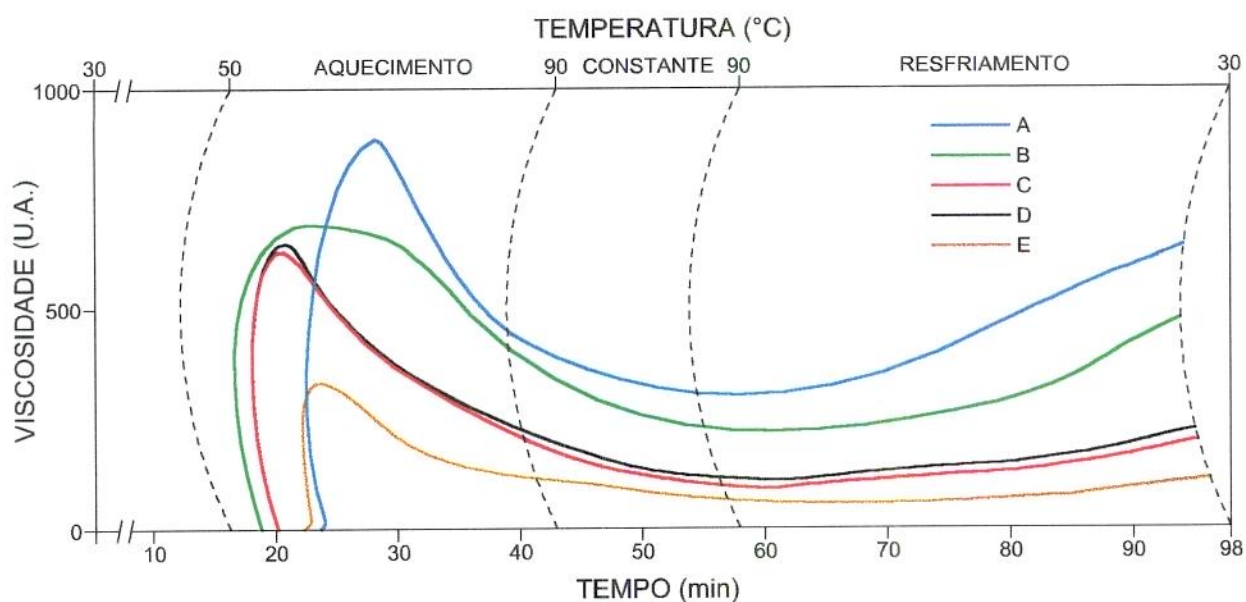


Figura 11. Curvas viscoamilográficas (6,2% p/v) de amostras de amido de mandioca.

A - Nativo industrial, pH 5,7.

B - Fermentado industrial seco em estufa (AFIE), pH 3,8.

C - Fermentado industrial seco ao sol (AFIS), pH 3,8.

D - Fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV), pH 3,8.

E - Polvilho azedo comercial (PAC), pH 3,8.

temperaturas de 90 e 30°C, em relação ao amido fermentado seco em estufa (AFIE). Estes resultados concordaram com os resultados de BRABET & DUFOUR (1993) e MESTRE & ROUAU (1997) que determinaram menores viscosidades ao longo da curva viscoamilográfica no amido fermentado seco ao sol. Decréscimos na viscosidade de pasta Brabender, também foram observados por TAKAHASHI & KIHARA (1960), no amido de batata, quando irradiado com luz ultravioleta, de comprimento de onda de 253,7 nm, por 45 e 60 horas.

As menores viscosidades máxima do amido fermentado industrial seco ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV, Figura 11), em relação ao amido fermentado seco em estufa foram devido à maior degradação hidrolítica observada nos dois primeiros amidos. Esta maior hidrólise, causada pela secagem ao sol ou com lâmpadas UV-A, foi também verificada através da determinação da viscosidade intrínseca (item 4.1.3.4).

4.1.3.6.2 - Efeito da variação do pH

O efeito da variação do pH nas propriedades viscoamilográficas do amido fermentado industrial seco em estufa (AFSE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC) estão apresentados na Tabela 17 e nas Figuras 12, 13, 14 e 15, respectivamente.

O amido fermentado seco em estufa (AFIE) praticamente não sofreu alterações nos parâmetros viscoamilográficos com o aumento do pH (Figura 12). Por outro lado, a viscosidade máxima do amido fermentado seco ao sol (AFIS, Figura 13) diminuiu com o aumento do pH, sendo observado nos pHs 3,8, 5,1 e 7,0 valores de viscosidades, respectivamente de 620, 515 e 355 U.A. Além disso, o pH 7,0 causou diminuição da viscosidade da pasta nas temperaturas de 90 e 30°C. Comportamentos similares foram observados nas propriedades de pasta do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV, Figura 14) e do polvilho azedo comercial (PAC, Figura 15). Estes resultados concordaram com os de WOSIACKI et al. (1992) e MESTRES & ROUAU (1997), que relataram que o amido fermentado seco ao sol apresentou valor de viscosidade máxima maior no pH ácido (pH 3 e 4, respectivamente), diminuindo com o aumento do pH. Este comportamento diferiu daquele relatado para o amido de mandioca nativo (ROSENTHAL & NAKAMURA, 1973; NUMFOR et al., 1995) que apresentou valores de viscosidade máxima ligeiramente menores em meio ácido (pH 3,5 a 4,0), em relação à viscosidade máxima no pH 7,0.

Tabela 17. Efeito do pH nas propriedades de pasta do amido fermentado industrial (6,2% p/v) seco em estufa (AFIE), ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUV) e do polvilho azedo comercial (PAC; 8,0% p/v).

Amostra de amido	pH	Temperatura (°C)		Viscosidade (U.A.)			
		Pasta	Pico	Máxima	90°C-Inicial	90°C-Final	30°C
AFIE	3,8	54,0	64,0	680	410	230	440
AFIE	5,1	54,0	64,0	680	420	260	430
AFIE	7,0	54,5	64,6	665	410	240	420
AFIE + HgCl ₂	7,0	54,5	64,5	620	400	240	410
AFIS	3,8	55,6	61,9	620	200	100	210
AFIS	5,1	55,6	60,1	515	210	120	220
AFIS	7,0	55,6	62,2	355	80	40	100
AFIS + HgCl ₂	7,0	55,8	62,8	380	170	120	260
AFIUV	3,8	55,6	61,8	640	230	130	230
AFIUV	5,1	55,6	61,8	550	210	130	220
AFIUV	7,0	62,8	62,8	405	100	60	140
AFIU + HgCl ₂	7,0	57,0	63,0	425	190	140	250
PAC	3,8	58,3	66,1	660	215	130	260
PAC	5,1	58,6	67,3	450	215	130	240
PAC	7,0	58,3	67,0	300	105	45	150
PAC + HgCl ₂	7,0	58,3	67,9	330	200	150	280

U.A. = unidades amilográficas

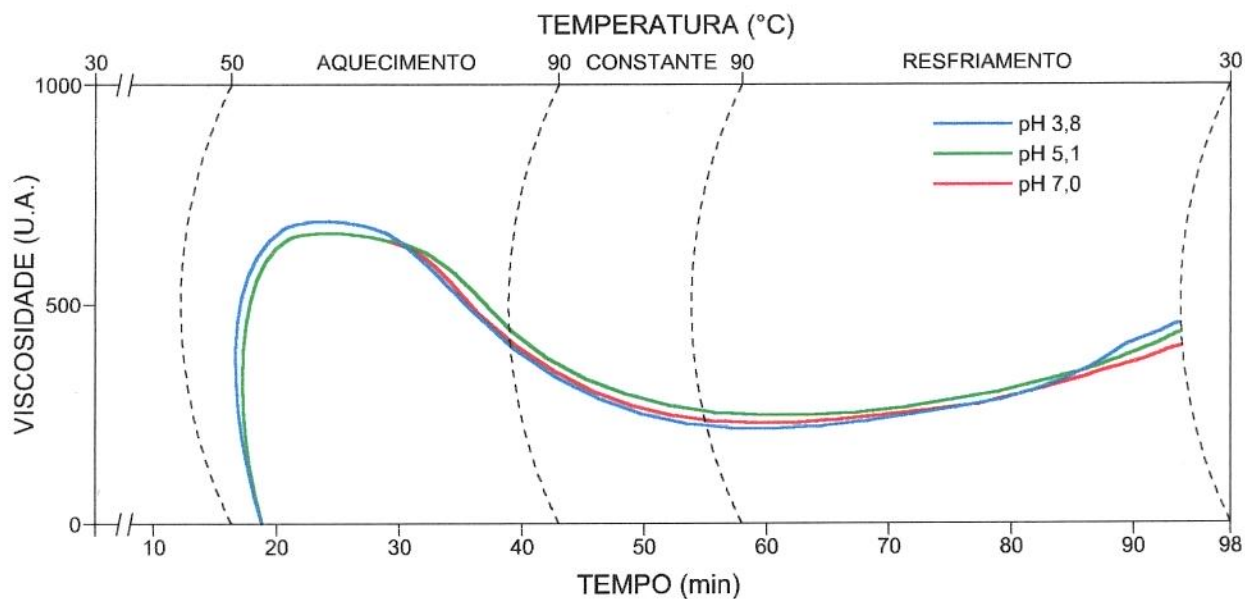


Figura 12. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco em estufa.

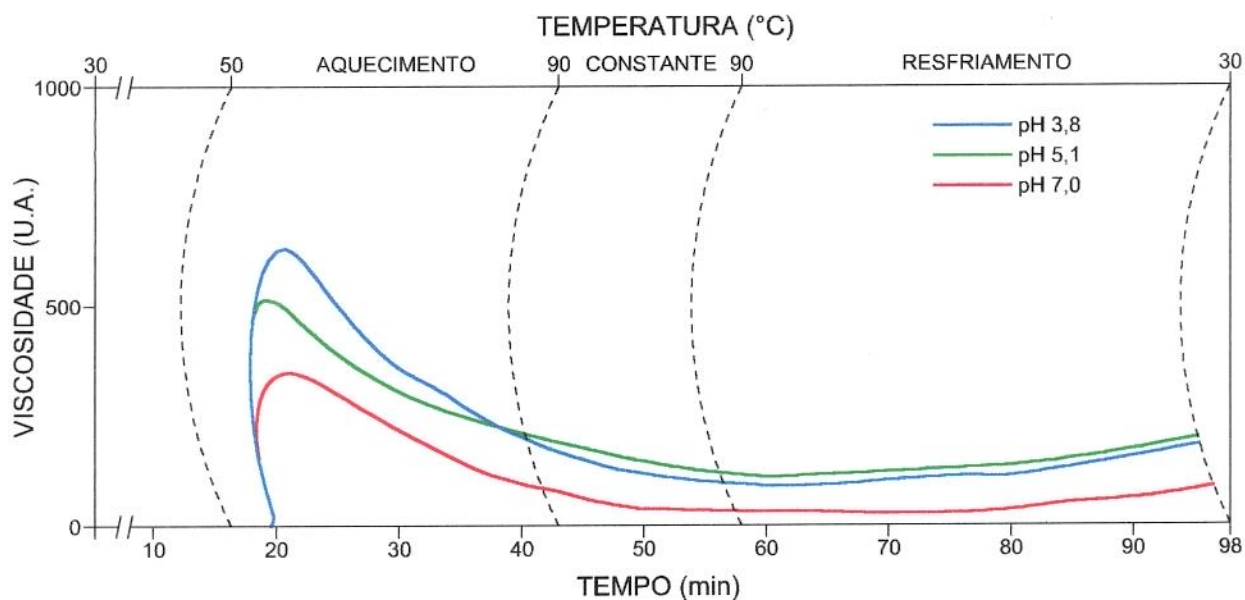


Figura 13. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco ao sol.

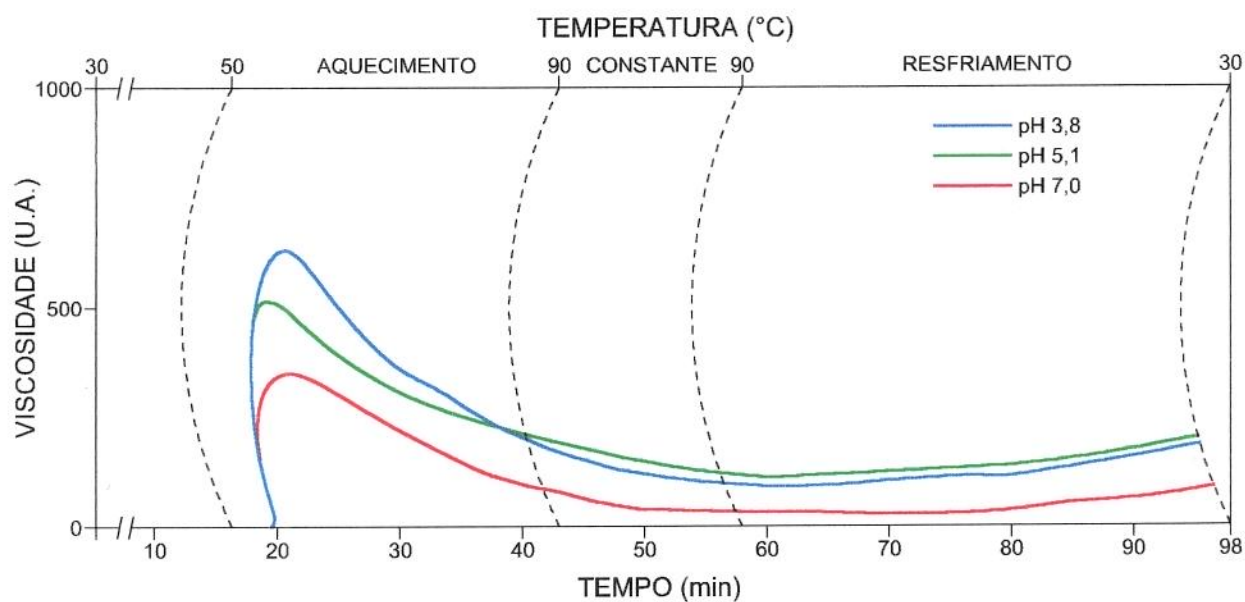


Figura 14. Curvas viscoamilográficas (6,2%, p/v) em diferentes pH do amido fermentado de mandioca seco com lâmpadas de luz UV-A

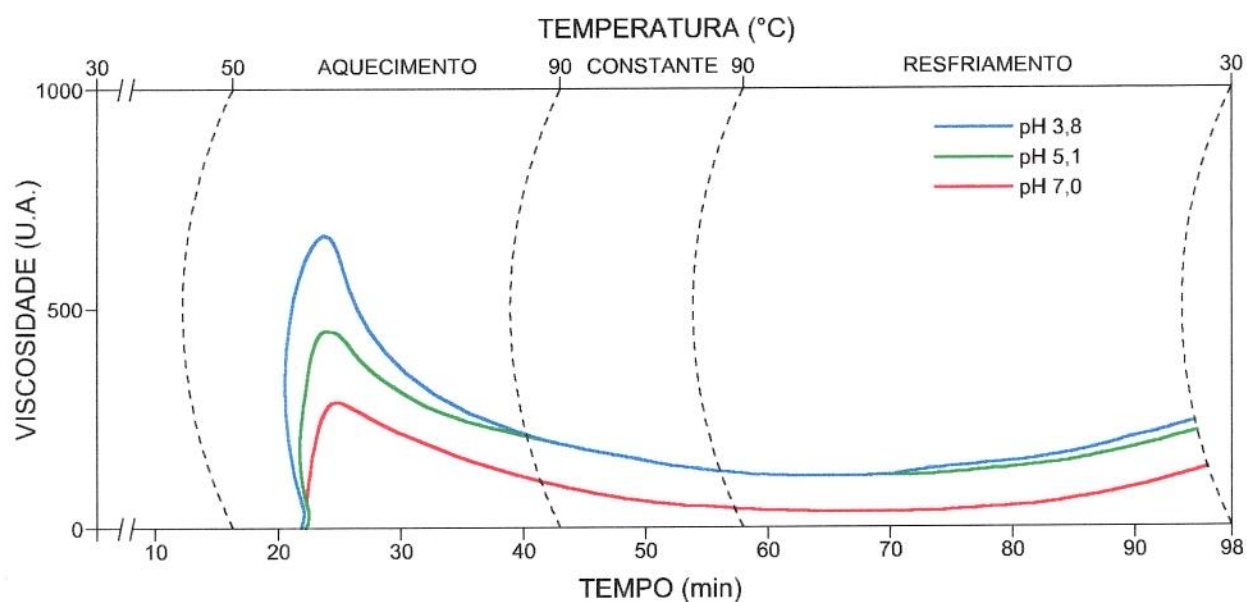


Figura 15. Curvas viscoamilográficas (8,0%, p/v) em diferentes pH do polvilho azedo comercial.

O uso de cloreto de mercúrio nas dispersões pH 7,0 das amostras AFIS, AFIUV e PAC causou pequeno aumento da viscosidade máxima (de 20 a 30 U.A.), em relação as dispersões pH 7,0, sem o agente anti-enzimático. No entanto, os referidos aumentos não foram suficientes para atingir os valores de viscosidade máxima das respectivas dispersões no pH 3,8, indicando atividades amilolíticas muito baixas (quase nulas) nessas amostras (Tabela 18). Esses resultados mostraram que a forte queda da viscosidade máxima, observada nas amostras AFIS, AFIUV e PAC no pH 7,0 não pode ser atribuída à presença de enzimas amilolíticas. Portanto, este comportamento é uma característica dos amidos fermentados de mandioca secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV.

Segundo KATZ, citado por SHILDNECK & SMITH (1967), a viscosidade de pasta está relacionada com a suspensão de grânulos inchados e fragmentados (fase gel descontínua) em uma solução das macromoléculas do amido (fase gel contínua). Assim sendo, a diminuição da viscosidade de pasta das amostras AFIS, AFIUV e PAC poderia estar relacionada às maiores solubilidades desses amidos com o aumento do pH. NAKAMURA (1975) observou aumento da solubilidade (temperatura de 75°C) com o aumento do pH, registrando valores de solubilidades de 18, 28, 35, 40, 43 e 60 % para os pHs de 3, 4, 5, 6, 7 e 8, respectivamente. Nesse mesmo intervalo de pH, a solubilidade do amido nativo (seco ao sol) variou de 12 a 17%.

Entre as *modificações químicas* mais prováveis de serem introduzidas na secagem ao sol ou com a luz UV-A dos amidos fermentados de mandioca, e que poderiam ser danificadas pelo aquecimento em meio neutro, encontram-se a esterificação do amido pelo ácido láctico e a oxidação dos grupos -OH do amido a grupos carbonilas, conforme sugerido no item 4.1.2.2.

A esterificação aumenta o poder de inchamento do grânulo de amido (JAROWENCO 1986; BETANCUR, et al., 1997), manifestando-se em aumento na viscosidade máxima de pasta em relação à pasta do amido nativo (KRUGER & RUTENBERG, 1967; HOOVER & SOSULSKI, 1985; AGBOOLA et al., 1991). A desesterificação do amido causada pelo aumento da temperatura e do pH (3,8 para 5,1 e 7,0) durante a realização do viscoamilograma, poderia causar diminuição da viscosidade máxima de pasta. Apesar da queda da viscosidade máxima ocorrida com o aumento do pH, a hipótese da desesterificação do amido fermentado seco ao sol ou com luz UV-A deve ser descartada, uma vez que as amostras AFIS, AFIUV e PAC apresentaram teores de lactilos muito baixos e que não diferiram (Tukey, $p \leq 0,05$) com o teor de lactilo determinado no amido nativo, o que mostra que esses amidos não são esterificados (item 4.1.3.3).

Foi sugerido anteriormente (item 4.1.3.2) a presença de grupos aldeídos nas amostras AFIUV, AFIS e PAC os quais, segundo MUHRBECK et al. (1990) são suscetíveis à degradação em meio neutro (durante a preparação do gel para a determinação da viscosidade), resultando valores de viscosidade menores, quando comparados com a viscosidade do gel do amido oxidado previamente reduzido.

Portanto, as quedas da viscosidade de pasta Brabender do AFIS, AFIUV e PAC, principalmente no pH 7,0, podem estar relacionadas com a evidência de que essas amostras são amidos oxidados, contendo grupos aldeídos, os quais se degradariam no meio neutro (pH 7,0) durante o aquecimento, aumentando a solubilidade com conseqüente diminuição da viscosidade de pasta.

4.1.3.7 - Espectrometrias de ressonância magnética nuclear e infravermelha

As espectrometrias de ressonância magnética nuclear e de infravermelho foram feitas com o intuito de buscar informações sobre modificações ocorridas nas amostras de amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol (AFIS) ou com luz UV-A (AFIUV) e no polvilho azedo comercial (PAC). Para a obtenção dos espectros, essas amostras, extraídas com metanol, respectivamente designadas AFIS-M, AFIUV-M e PAC-M, foram submetidas às análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e de infravermelho (IV).

4.1.3.7.1- Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros RMN de ^1H das amostras AFIS-M e PAC-M estão apresentados, respectivamente nas Figuras 16 e 17. A designação dos picos de ressonâncias, feita por comparação com os trabalhos de PENG & PERLING (1987) e GRAAF et al. (1995), está apresentada na Tabela 18.

Nos espectros das amostras AFIS-M e PAC-M foi observado um pequeno singlete em 1,1 ppm, não característico do amido, que poderia indicar a presença de grupos metilos ($-\text{CH}_3$) ligados a um átomo de carbono quaternário. A formação dessa estrutura resultaria da síntese do ácido 2,2-dimetil propanóico (ácido tiglico) a partir do ácido láctico. No entanto, este fato é pouco provável durante a secagem ao sol do amido fermentado, visto que a luz UV da radiação solar poderia causar a polimerização, desidratação e oxidação do ácido láctico, porém, muito dificilmente, a metilação. Portanto o mais provável é que o pequeno singlete corresponda a uma impureza.

Polissacarídeos oxidados podem apresentar sinais de ressonância de prótons de grupos aldeídos e/ou carboxilas na região de 8-9 ppm (DROBCHENKO et al., 1996), no entanto as amostras AFIS e PAC não apresentaram sinais de ressonância nessa região.

Tabela 18. Designação de deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear de ¹H das amostras de amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M) e do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).

Deslocamento químico* (ppm)	Designação	Referência
1,1 pico pequeno	impureza	
2, 5 pico pequeno	DMSO residual	SILVERSTEIN et al. (1994)
3,0 - 3,8 pico largo	prótons de unidade glicopirranose de amido	GRAAF et al. (1995)
4,74	H-1 no ponto de ramificação α (1→6)	PENG & PERLING (1987)
5,0 - 5,1	sobreposição de OH-2, OH-3 e H-1 da unidade glicopirranose do amido	PENG & PERLING (1987)

*Deslocamento químico para ambas as amostras, AFIS-M e PAC-M.

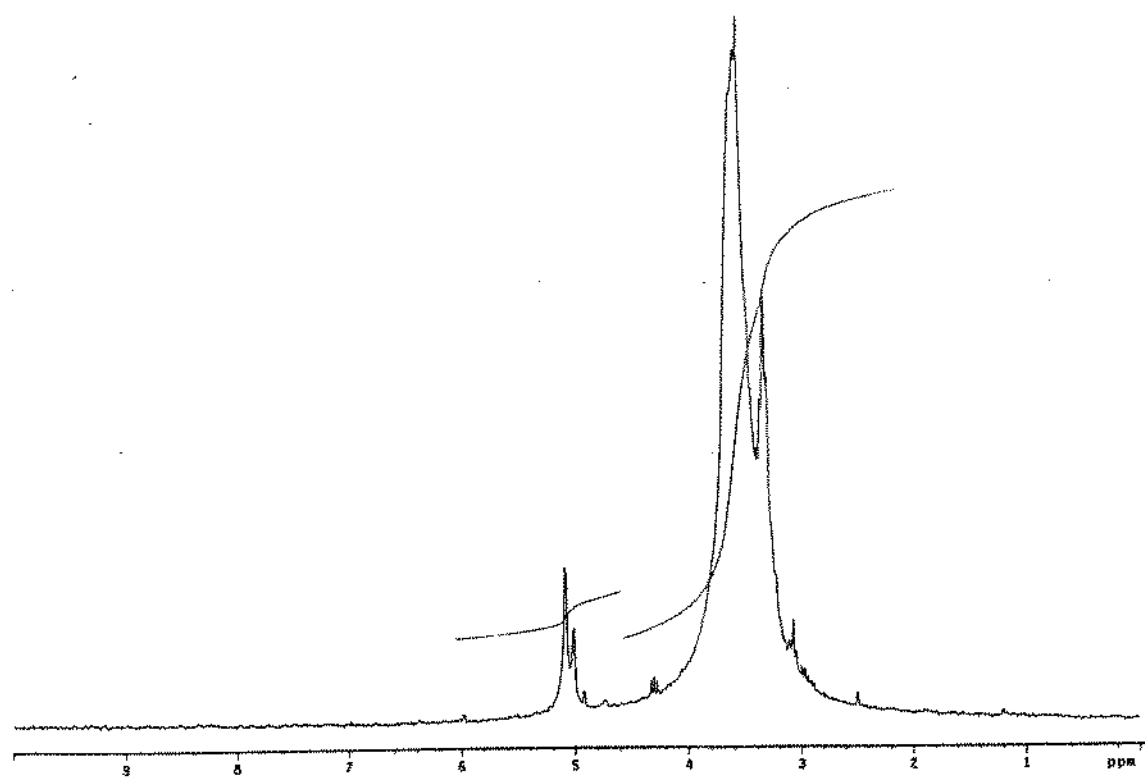


Figura 16. Espectro de RMN de ¹H do amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).

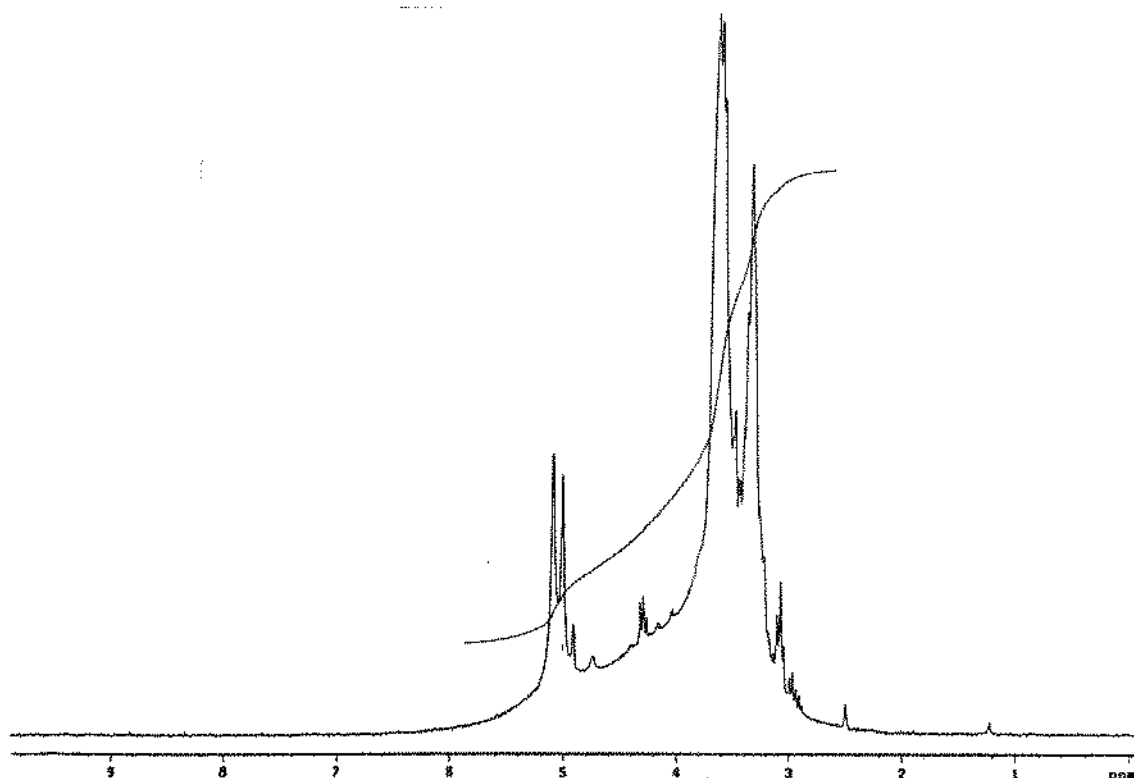


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).

Os espectros de RMN de ^{13}C das amostras AFIS-M (Figura 18), AFIUV-M (Figura 19) e PAC-M (Figura 20) não apresentaram picos de ressonância da função carbonila (aldeídos e cetonas) na região de 190-220 ppm. Em dextrana oxidada, a função aldeído tem sido observada em 193 ppm (DROBCHENKO et al., 1996).

A amostra PAC-M apresentou em 175,3 ppm um pequeno pico que poderia sugerir a presença da ligação éster ou da função carboxila. Por outro lado, as amostras AFIS-M e AFIUV-M não apresentaram o referido pico. A esterificação do amido pelo ácido láctico ou a presença de ácidos orgânicos livres produziriam o sinal de ressonância do grupo metilo ($-\text{CH}_3$) na região de 21 a 19 ppm. No entanto, nos espectros das três amostras acima citadas não foi observado sinal de ressonância desse grupo.

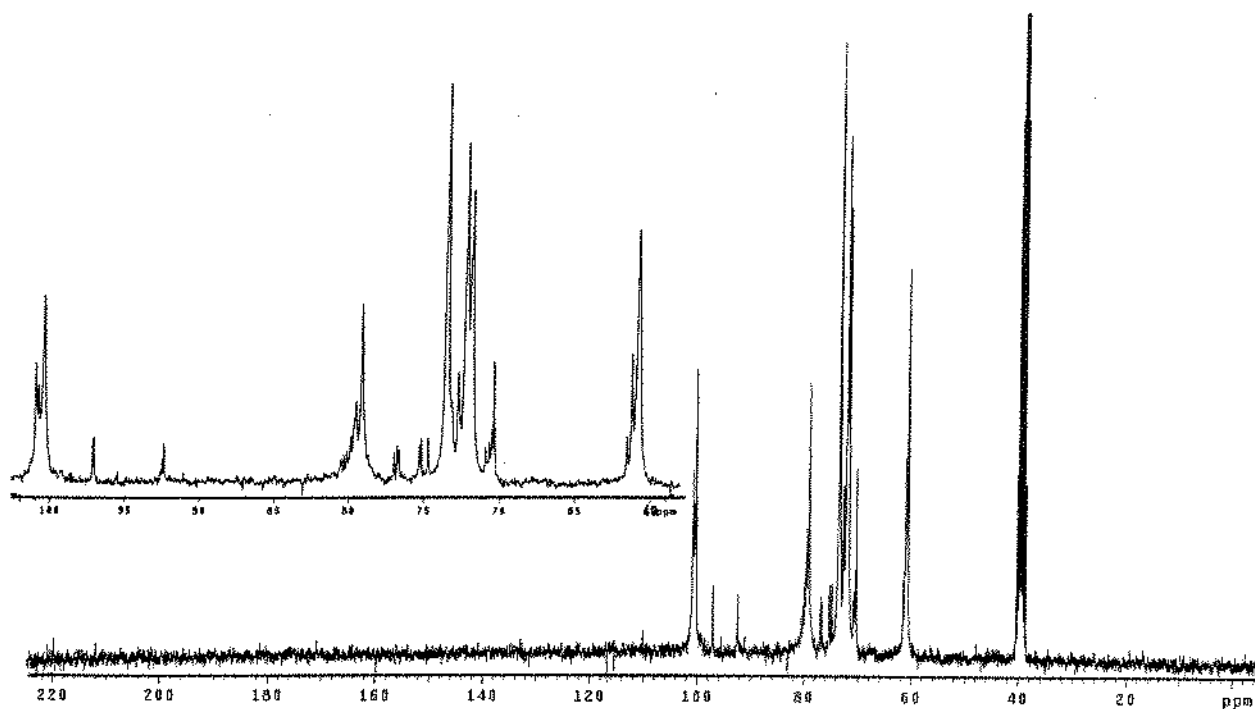


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C do amido fermentado industrial de mandioca seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).

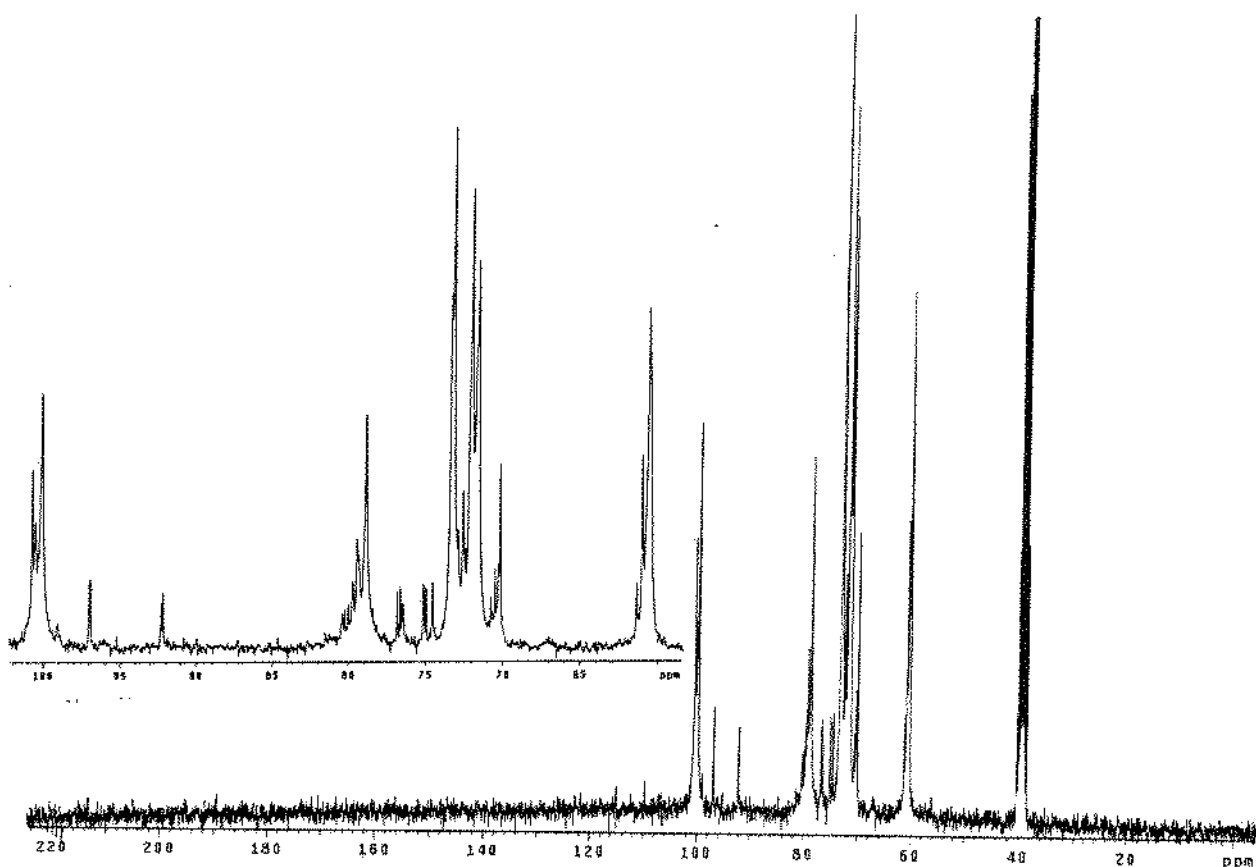


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do amido fermentado industrial de mandioca seco com lâmpadas de luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M).

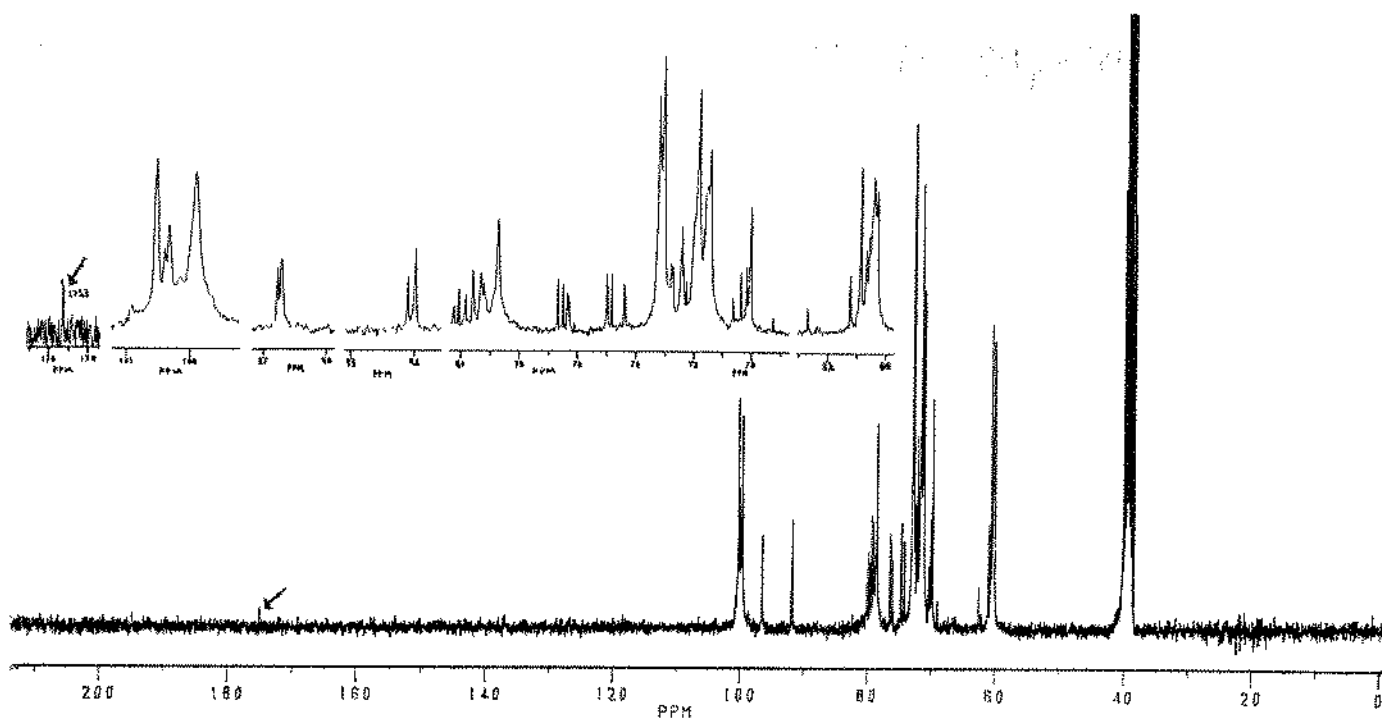


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).

Os espectros de RMN de ^{13}C das amostras AFIS-M, AFIUV-M e PAC-M foram similares e característicos de amidos degradados, devido as amostras terem sido hidrolisadas com α -amilase (item 3.2.8). A interpretação dos espectros dessas amostras, feita por comparação com os deslocamentos químicos da amilopectina (DAIS & PERLING, 1982; FALK et al., 1996), amilose (FALK et al., 1996) e de amidos degradados (GIDLEY, 1985; McINTYRE et al., 1990; MORA-GUTIERREZ & BAIANU, 1991), encontra-se na Tabela 19.

Tabela 19. Designação de deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear de ¹³C do de amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M), do amido fermentado industrial seco com luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M) e do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC).

Deslocamento químico (ppm)	Interpretação	Referência
60,54 - 60,98 - 61,3	C-6 de grupos terminais não redutores de oligosacarídeos (OLI) e fragmentos de amilose (A) e amilopectina (AM)	DAIS & PERLING (1982) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991) FALK et al. (1996)
70,2	C-4 de grupos terminais não redutores de OLI e fragmentos de A e AM	DAIS & PERLING (1982) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)
	C-6 da ligação α (1→6)	FALK et al. (1996)
71,6	C-5 de OLI e fragmentos de A e AM	MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991) FALK et al. (1996)
72.02	C-2 de OLI e fragmentos de A e AM	DAIS & PERLING (1982) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)
	C-3 de OLI e fragmentos de A e AM	FALK et al. (1996)
73,2 -73,37	C-3 de OLI e fragmentos de A e AM	DAIS & PERLING (1982) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)
	C-2 de OLI e fragmentos de A e AM	FALK et al. (1996)
74, 50 - 75 - 75,15	C-1 grupo terminal redutor de OLI ^a	GIDLEY (1985)
76,65 -76,80 - 76,90	C-1 grupo terminal redutor de OLI ^a	GIDLEY (1985)
78,9 - 79,45 - 79,75	C-4 de OLI e fragmentos de A e AM	DAIS & PERLING (1982) FALK et al. (1996)
92,2 - 92,3	C-1 de grupos β terminais redutores de OLI ^a	GIDLEY (1985) McINTYRE et al. (1990) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)
96,9	C-1 de grupos α terminais redutores de OLI ^a	GIDLEY (1985) McINTYRE et al. (1990) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)
100,1 - 100,5 - 100,7	C-1 de grupos terminais não redutores de OLI e fragmentos de A e AM	DAIS & PERLING (1982) MORA-GUTIERREZ & BAIANU (1991)

^a Característico de amido degradado

4.1.3.7.2 - Espectrometria no infravermelho

A Figura 21 mostra o espectro infravermelho do amido nativo industrial de mandioca. A forte banda na região de 3500 a 3422 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxilas ligados por pontes de hidrogênio (EL-HINNAWY et al., 1982). Os picos localizados a 2931 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a vibração de alongamento (estiramento) C-H (VAN SOEST et al., 1995; SRISUTHEP, et al., 1976) e ao vapor de água absorvido da atmosfera durante a preparação da amostra (SRISUTHEP, et al., 1976; PREY et al., 1973). O pico localizado em 1161 cm^{-1} refere-se a posição de alongamento de C-O-C (EL-HINNAWY et al., 1982). As bandas em 1081 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} correspondem a vibrações de flexão C-OH (CAEL et al. citado por VAN SOEST et al., 1995). No entanto, segundo PREY et al. (1973), a banda em 1081 cm^{-1} corresponde a vibração de alongamento C-O-. As bandas localizadas entre 930 cm^{-1} e 763 cm^{-1} indicam que o polímero está formado por unidades de α -D-glicopirranose. Segundo NEELY (1957), os picos localizados a 930 cm^{-1} , 860 cm^{-1} e 763 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a vibração antisimétrica do anel, vibração simétrica de respiração do anel e vibração de deformação do C-H α -anomérico.

As figuras 22, 23, 24 e 25, mostram, respectivamente, os espectros infravermelhos dos amidos de mandioca: fermentado industrial seco em estufa extraído com metanol (AFIE-M), fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M), fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A extraído com metanol (AFIUUV-M) e polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M). Pode observar-se que todas essas amostras apresentaram espectros muito semelhantes ao espectro infravermelho do amido nativo de mandioca.

As Figuras 26, 27 e 28 mostram, respectivamente, os espectros infravermelhos usando a técnica "de varredura diferencial" das amostras AFIS-M, AFIUUV-M e PAC-M. Esta técnica permite comparar os espectros dos amidos secos ao sol ou irradiado com lâmpadas de luz UV contra o espectro do amido referência (AFIE-M), obtendo-se o espectro diferencial.

Os espectros diferenciais desses amidos foram similares e não mostraram bandas de grupos funcionais que possam ser caracterizados como de amidos derivatizados. No entanto, deve ser considerado a possibilidade desta técnica não detectar grupos funcionais quando presentes em pequenas quantidades, devido a baixa sensibilidade, sendo a concentração de proximadamente de 0,01% considerada como limite mínimo de detecção (STINE, sem data).

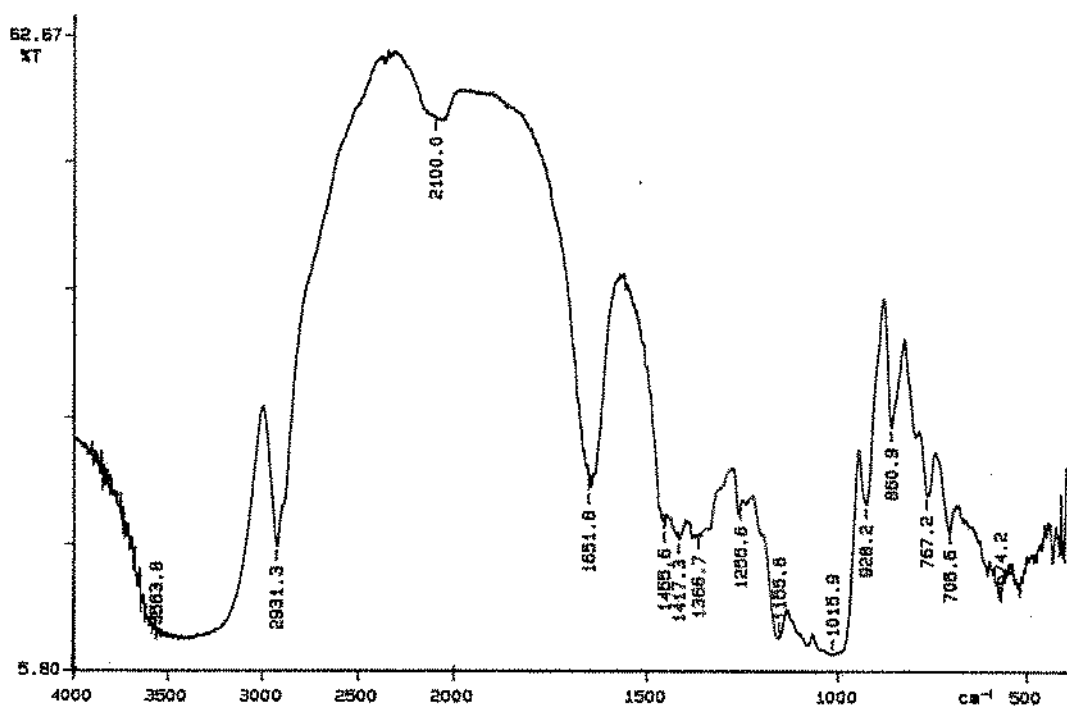


Figura 21. Espectro infravermelho do amido nativo industrial de mandioca.

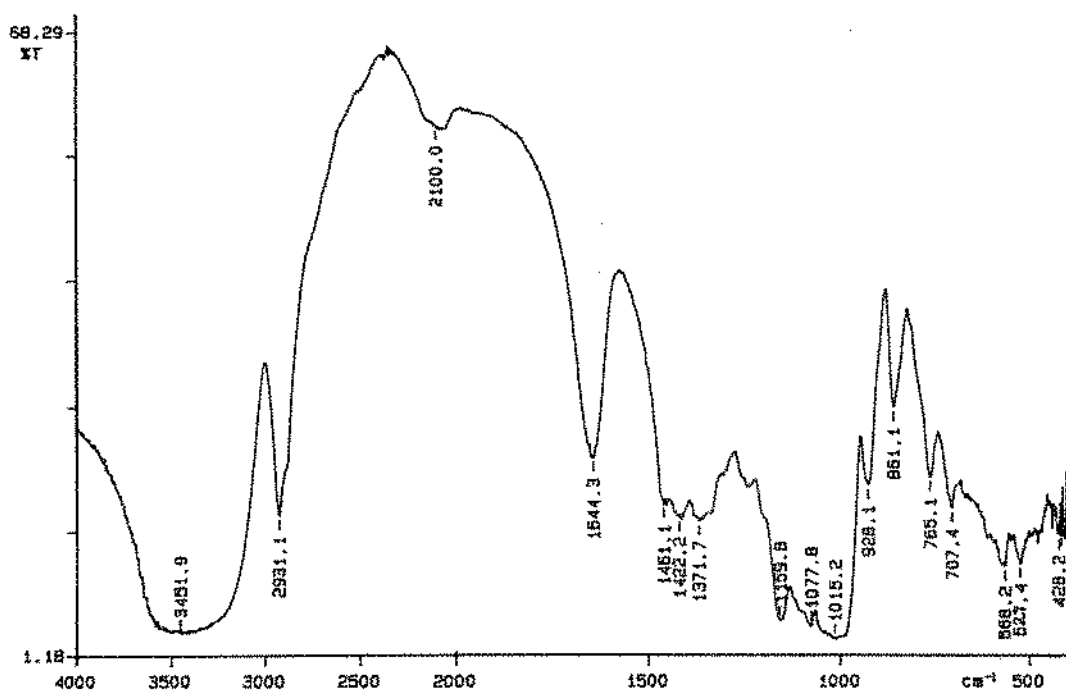


Figura 22. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco em estufa extraído com metanol (AFIE-M).

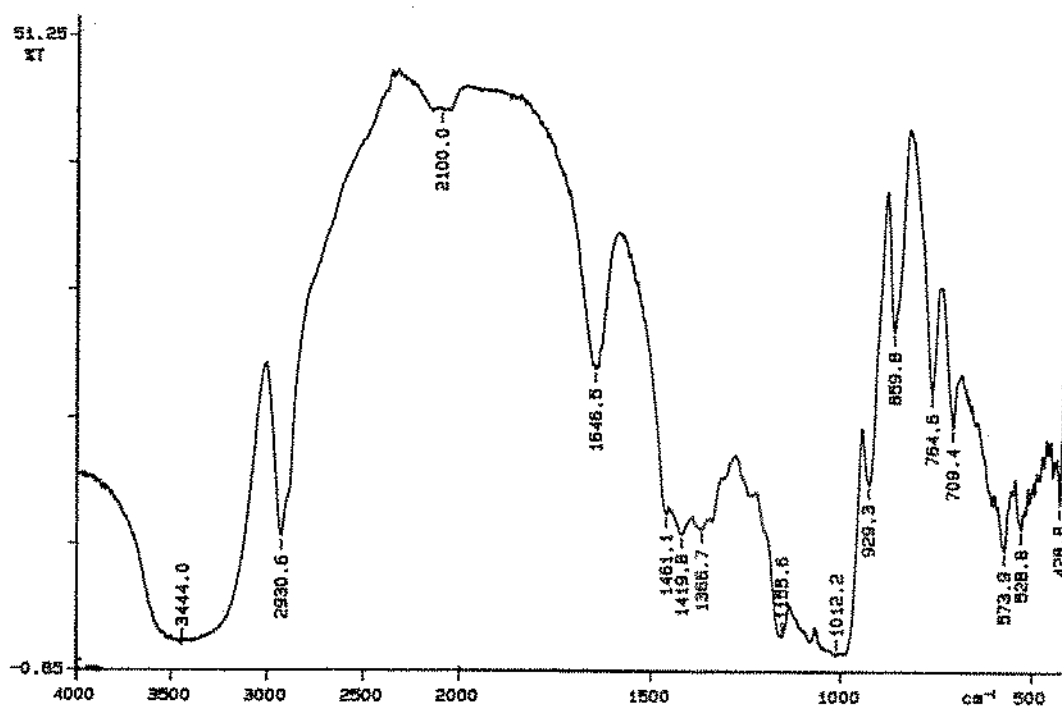


Figura 23. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).

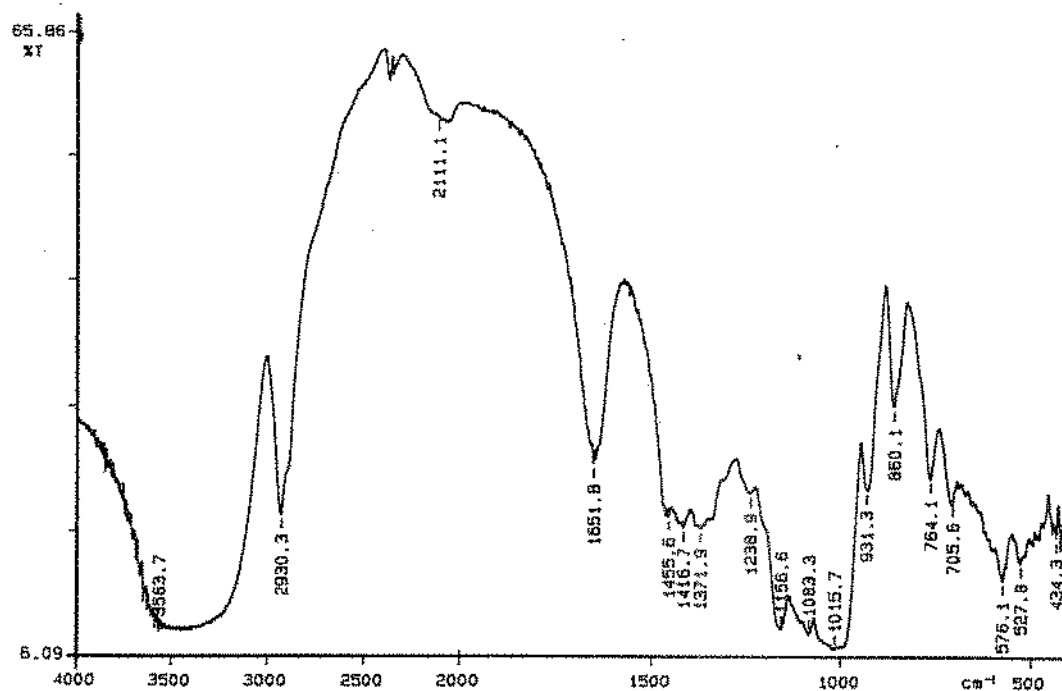


Figura 24. Espectro infravermelho do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV-A extraído com metanol (AFIUV-M).

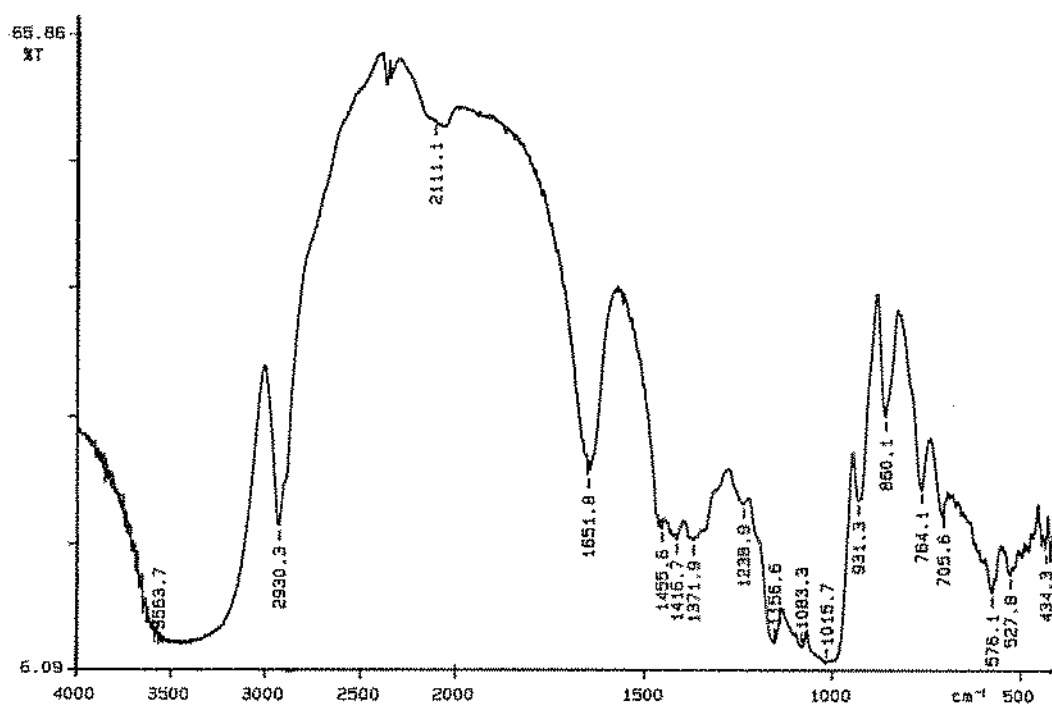


Figura 25. Espectro infravermelho do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).

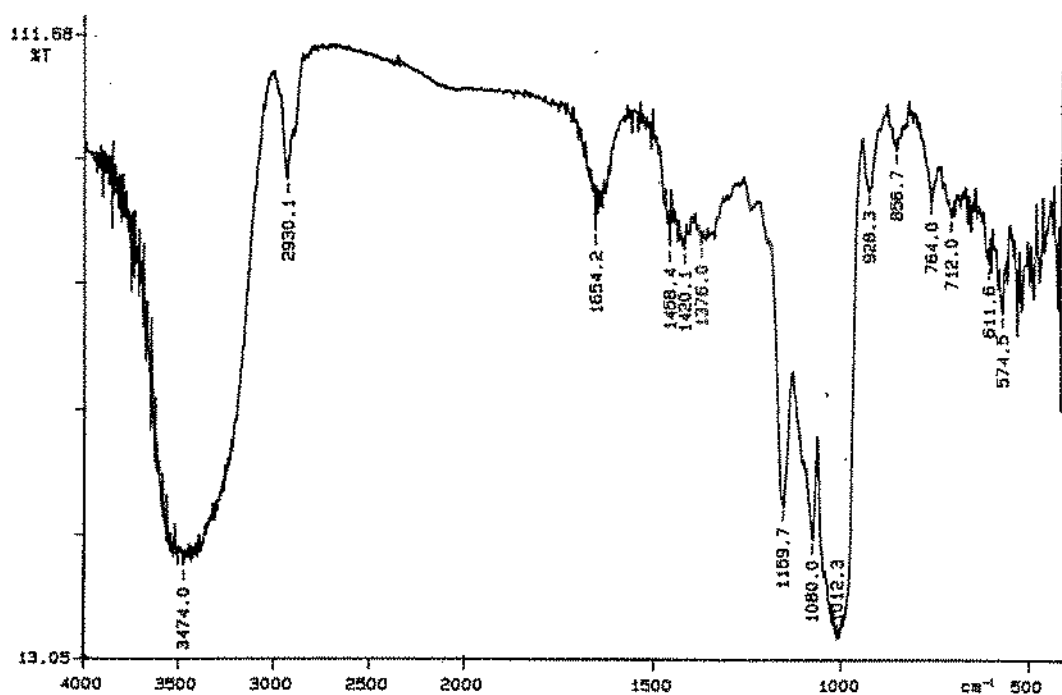


Figura 26. Espectro infravermelho diferencial do amido fermentado industrial seco ao sol extraído com metanol (AFIS-M).

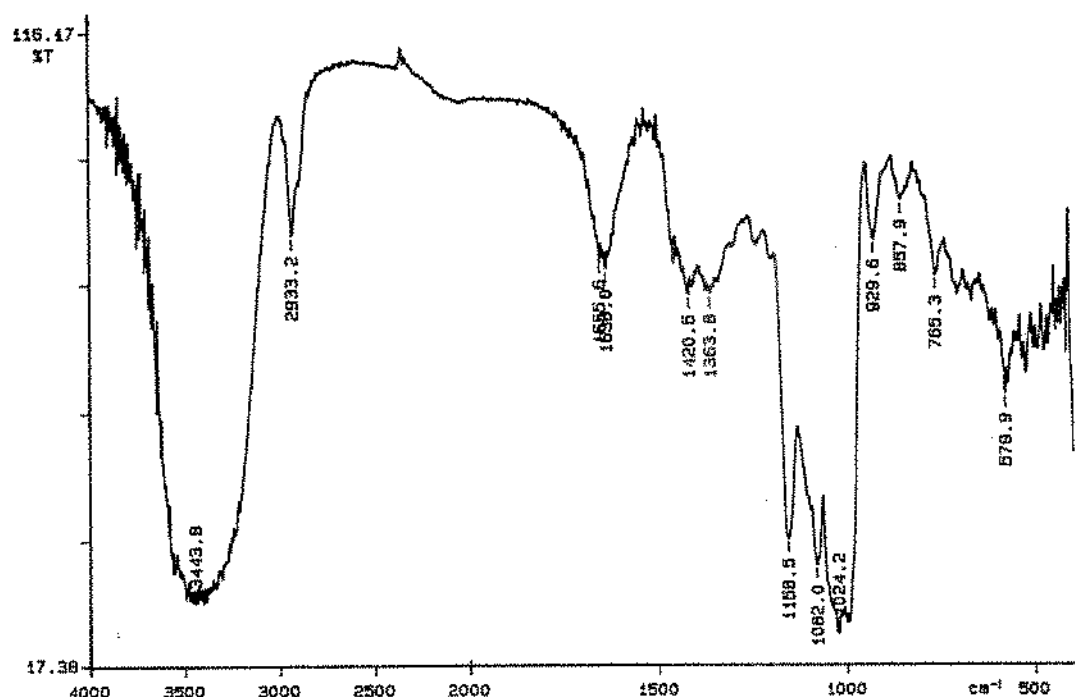


Figura 27. Espectro infravermelho diferencial do amido fermentado industrial seco com lâmpadas de luz UV extraído com metanol (AFIUV-M).

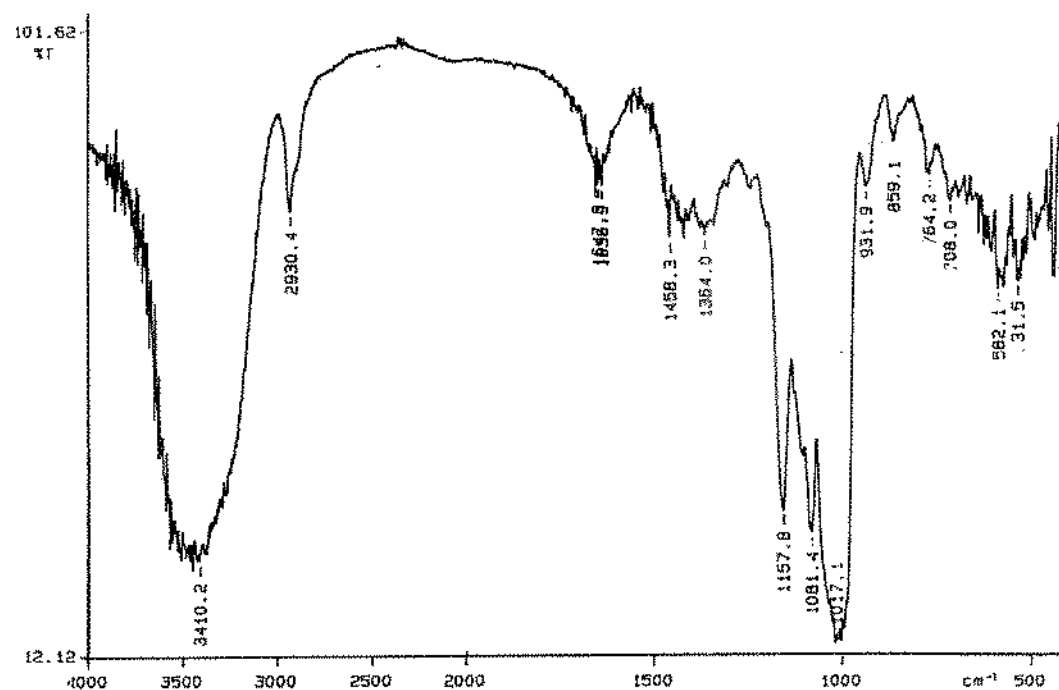


Figura 28. Espectro infravermelho diferencial do polvilho azedo comercial extraído com metanol (PAC-M).

Nesta pesquisa, foi observado que os amidos fermentados secos ao sol ou com luz ultravioleta A tiveram a propriedade de expansão prejudicada após terem sido submetidos ao tratamento alcalino ou a adição de bissulfito de sódio. Se a propriedade de expansão está relacionada com alguma *modificação química* do amido, provavelmente seria *uma oxidação* com introdução de grupos aldeídos nas macromoléculas. No entanto, nos espectros diferenciais das amostras AFIS-M AFIUV-M e PAC-M não foi observada banda característica da função aldeído em amidos localizada em $1736-1724\text{ cm}^{-1}$ (KLAUSHOFER et al., 1976).

Por outro lado, se há uma relação entre a propriedade de expansão com os grupos aldeídos, colocada em evidencia após tratamento dos amidos fermentados com bissulfito de sódio (itens 4.1.2.4 e 4.1.3.2), é provável que se tenham formado em níveis muito baixos durante a secagem ao sol ou com as lâmpadas de luz ultravioleta e que a técnica de análise infravermelha não tenha conseguido detecta-los.

4.2 - Fase II: Estudo comparativo dos efeitos do tipo de irradiação ultravioleta, da dose de irradiação ultravioleta e do teor de umidade de amostras de amido de mandioca no desenvolvimento da propriedade de expansão

Nesta fase foi feito um estudo comparativo sobre o efeito da irradiação de lâmpadas de luz UV-A e de lâmpadas de luz UV-C no desenvolvimento da propriedade de expansão de amidos fermentados industriais (Universo, Ourominas e Timboré). Em seguida foram estudados os efeitos da dose de luz UV-A (25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm^2) e do teor de umidade inicial (25, 35 e 47%) do amido fermentado industrial Universo no desenvolvimento da propriedade de expansão. Por último foi feita uma breve caracterização do amido fermentado Universo irradiado com luz UV-A nas umidades iniciais de 25, 35 e 47%.

4.2.1 - Efeito do tipo de irradiação ultravioleta

Os amidos fermentados industriais Universo, Ourominas e Timboré secos em estufa produziram biscoitos de baixos volumes específicos, respectivamente de $5,77 \pm 0,31$, $5,60 \pm 0,23$ e $5,85 \pm 0,28\text{ mL/g}$.

Quando os amidos fermentados Universo, Ourominas e Timboré, foram irradiados com doses de 100 joule/cm^2 de luz ultravioleta produziram biscoitos de volumes específicos superiores

a 11 mL/g (Tabela 20). Observou-se que as amostras irradiadas com lâmpadas de luz negra ($\lambda=314$ a 438 nm, 95% de luz UV-A) produziram biscoitos de maiores volumes específicos em relação as amostras irradiadas com lâmpadas germicidas ($\lambda=253,7$ nm), sendo verificadas diferenças significativas (Fisher, $p\leq0,05$) para as amostras Universo e Ourominas. Esses resultados mostraram que, nas condições do estudo, a luz ultravioleta A (lâmpadas de luz negra) foi mais “eficiente” no desenvolvimento da propriedade de expansão dos amidos fermentados.

Com relação ao tipo de amostra, o amido fermentado Universo produziu biscoitos de maiores volumes específicos, seguida pelas amostras Ourominas e Timboré, mostrando o efeito da matéria prima. Foi verificado através do teste de Fisher diferença significativa ($p\leq0,05$) entre as médias de volumes específicos das três amostras secas com lâmpadas germicidas (luz UV-C) ou com lâmpadas de luz negra (95% de luz UV-A).

Tabela 20. Efeito da irradiação (dose = 100 joule/cm²) com lâmpadas germicidas ($\lambda=253,7$ nm) e luz negra ($\lambda=314$ a 438 nm, 95% de luz UV-A) no desenvolvimento da propriedade de expansão de várias amostras de amidos fermentados industriais (AFI, 47% de umidade inicial).

Amostra	Volume específico ¹ dos biscoitos (mL/g)	
	Lâmpadas germicidas	Lâmpadas de luz negra
AFI Universo	13,92 ± 0,24 a d	15,32 ± 0,47 b g
AFI Ourominas	12,68 ± 0,22 a e	13,43 ± 0,11 b h
AFI Timboré	11,58 ± 0,33 a f	12,25 ± 0,32 a i

Letras vermelhas: comparação entre tipo de lâmpadas (comparação horizontal).

Letras azuis: comparação entre tipo de amostras (comparação vertical).

¹Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Fisher, $p\leq0,05$).

4.2.2 - Efeito do teor de umidade inicial e da dose de irradiação de luz ultravioleta A no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo

O estudo foi feito com a amostra de amido fermentado Universo por ter produzido os biscoitos de maiores volumes específicos (item 4.2.1).

A Tabela 21 mostra os valores de volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado industrial Universo irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300

joule/cm² de luz ultravioleta A nas umidades iniciais de 25, 35 e 47%. A análise de variância (Anexo 3) dos volumes específicos dos biscoitos mostrou que os fatores, umidade (p= 0,0000), dose de irradiação (p= 0,0000) e a interação umidade-dose de irradiação (p= 0,0000) exerceram efeitos significativos no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado.

Tabela 21. Volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado industrial Universo (25, 35 e 47% de umidade inicial) irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm² de luz ultravioleta.

Umidade inicial (%)	Dose de irradiação (Joule/cm ²)	Volume específico ¹ (mL/g)	Intervalo de confiança (95%)
25	25	10,42 ^a	9,90 - 10,93
25	50	11,06 ^{a, b}	10,54 - 11,57
25	75	10,90 ^{a, b}	10,38 - 11,42
25	100	10,98 ^{a, b}	10,46 - 11,49
25	150	11,00 ^{a, b}	10,49 - 11,52
25	300	12,19 ^c	11,67 - 12,70
35	25	11,26 ^b	10,74 - 11,77
35	50	12,06 ^c	11,54 - 12,57
35	75	13,96 ^d	13,44 - 14,48
35	100	13,89 ^d	13,37 - 14,41
35	150	14,28 ^d	13,76 - 14,79
35	300	14,33 ^{d, e}	13,81 - 14,85
47	25	11,48 ^{b, c}	10,96 - 11,99
47	50	14,31 ^d	13,79 - 14,82
47	75	15,00 ^{e, f}	14,48 - 15,51
47	100	15,37 ^{f, g}	14,85 - 15,89
47	150	15,82 ^g	15,30 - 16,33
47	300	15,94 ^g	15,42 - 16,45

¹ Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Fisher, p≤0,05).

O fator principal *umidade* exerceu efeito linear sobre a propriedade de expansão (Figura 29), enquanto que o fator principal *dose de irradiação* exerceu um efeito quadrático sobre a PE (Figura 30), com crescimento rápido do volume específico dos biscoitos até 75 joule/cm². Após essa dose de irradiação, a taxa de crescimento dos volumes específicos dos biscoitos experimentou forte diminuição.

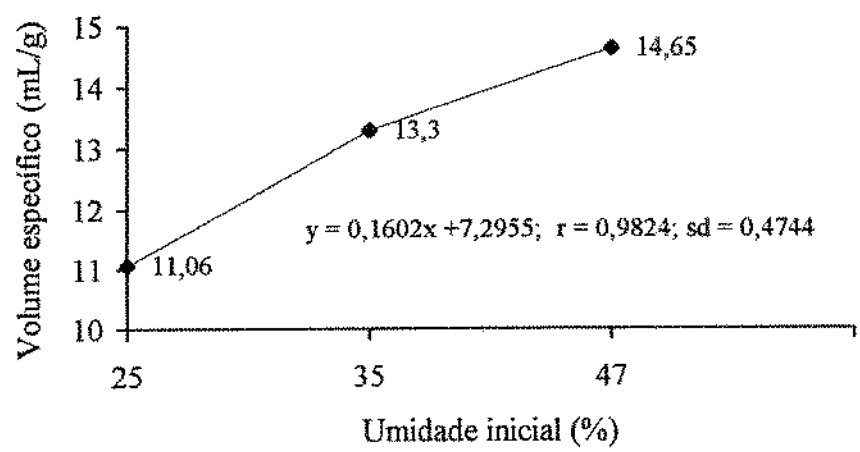


Figura 29. Efeito do teor de umidade inicial no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.

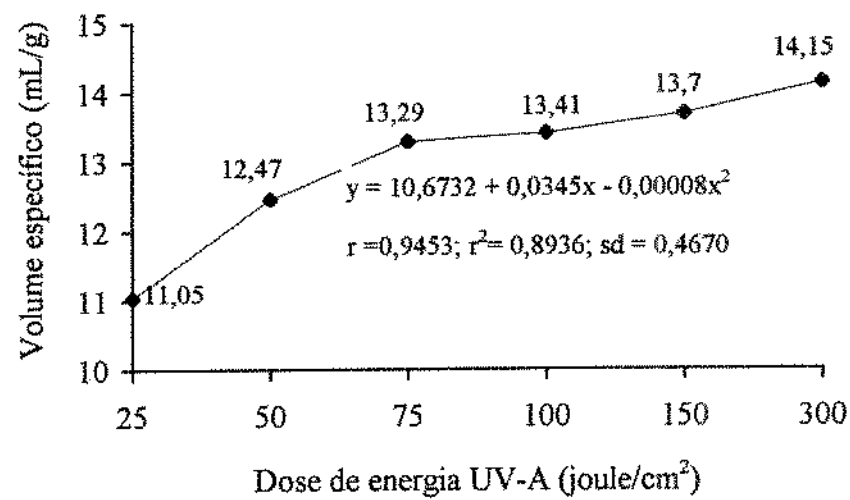


Figura 30. Efeito de dose de energia ultravioleta A (UV-A) no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.

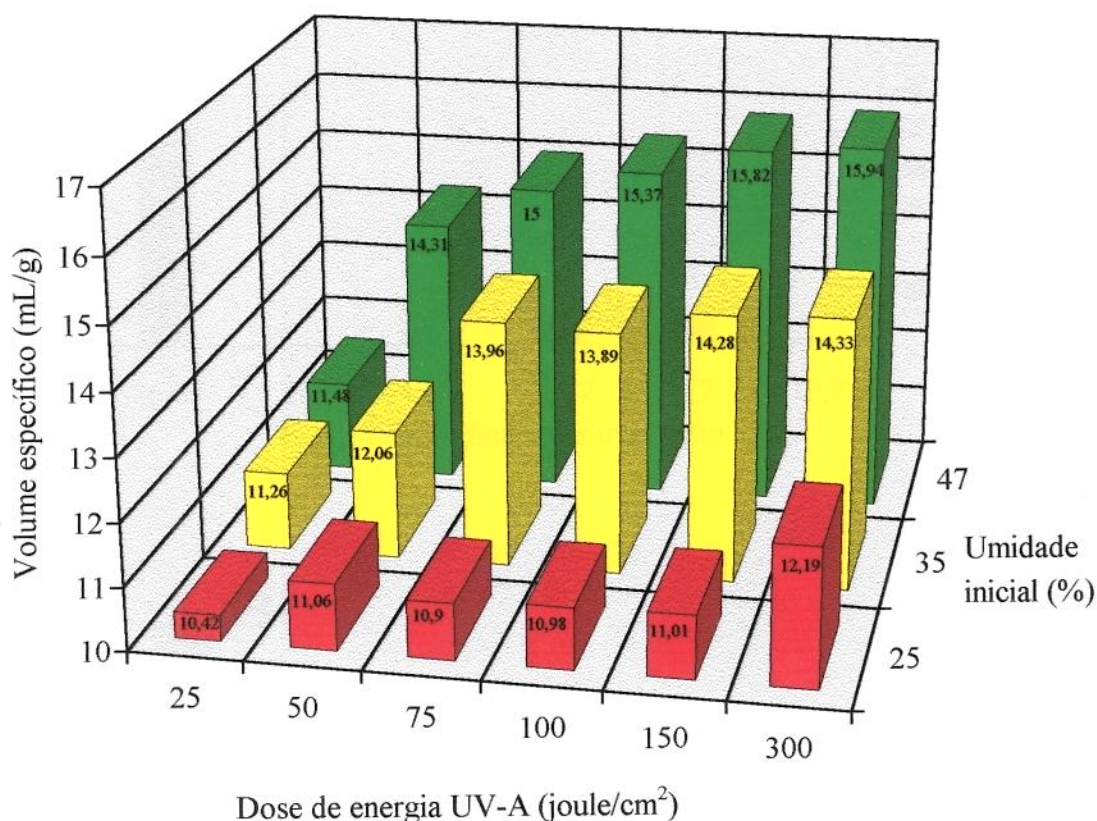


Figura 31. Efeito da dose de energia ultravioleta A (UV-A) e da umidade inicial no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo.

Na Figura 31 foi feita a representação gráfica dos valores dos volumes específicos dos biscoitos apresentados na Tabela 21, que mostra o efeito da interação *umidade inicial-dose de irradiação* no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo. Comparativamente, entre os três níveis de umidade inicial, para cada dose de irradiação de luz UV-A, os biscoitos de maiores volumes específicos foram obtidos com o nível de 47% de umidade e os menores, com o nível de 25%.

Para o nível de 47% de umidade inicial, a dose de irradiação de luz UV-A exerceu um efeito quadrático na propriedade de expansão do amido fermentado (Tabela 22), com aumento rápido no volume específico para a dose de 50 joule/cm², observando-se a partir da dose de 75 joule/cm² substancial decréscimo na taxa de crescimento do volume específico. Através do teste de Fischer não foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias dos volumes específicos dos biscoitos dos amidos tratados com 100, 150 e 300 joule/cm².

Tabela 22 Modelos de regressão do efeito da dose (joule/cm²) de luz ultravioleta A no desenvolvimento da propriedade de expansão do amido fermentado Universo nos níveis de umidade inicial de 25,35 e 47%.

Umidade inicial (%)	Resposta	Modelo
47	volume específico (mL/g)	$11,0143 + 0,0563x - 0,00013x^2$; $R^2 = 0,8509$
35	volume específico (mL/g)	$10,3994 + 0,0447x - 0,000106x^2$; $R^2 = 0,8845$
25	volume específico (mL/g)	$10,4521 + 0,00548x$; $R = 0,9319$

x = dose de luz UV-A (joule/cm²)

Para o nível de 35% de umidade inicial, a dose de irradiação de luz UV-A, também exerceu um efeito quadrático no desenvolvimento da propriedade de expansão (Tabela 22), registrando-se aumento rápido para a dose de 75 joule/cm², a partir da qual observou-se uma fase estacionária. Não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias dos volumes específicos dos biscoitos dos amidos tratados com 75, 100, 150 e 300 joule/cm².

Para o nível de 25% de umidade inicial, a dose de irradiação de luz UV-A exerceu um efeito linear no desenvolvimento da propriedade de expansão (Tabela 22). As doses de 25, 50, 75 100 e 150 joule/cm² produziram amidos com propriedade de expansão relativamente baixa. As médias dos volumes específicos dos biscoitos desses amidos não apresentaram diferenças significativas entre si ($p \leq 0,05$). O incremento na propriedade de expansão foi observado para a dose de 300 joule/cm².

Na Figura 32 (A, B, C) são apresentados os incrementos de volumes específicos nos biscoitos em função dos teores de umidade final do amido fermentado após irradiação com luz UV-A nas doses de 25 a 300 joule/cm². Para os três níveis de umidade inicial, o maior incremento no volume específico foi observado na dose de 25 joule/cm² na qual as amostras de amido fermentado apresentaram os maiores teores de umidade final.

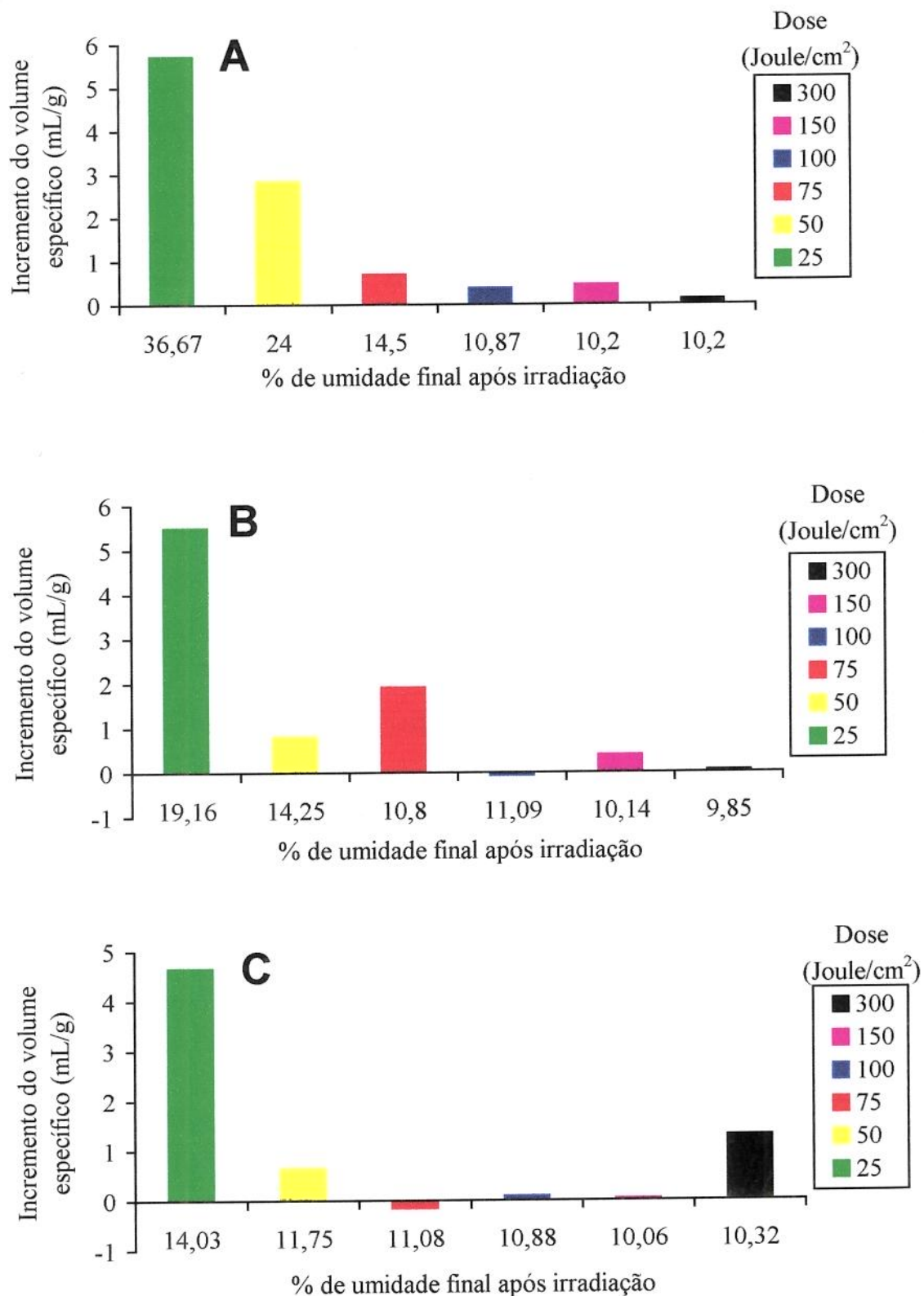


Figura 32. Incremento do volume específico em função da umidade final do amido fermentado após irradiação com diferentes doses (joule/cm²) de luz UV-A.

A, B e C: Amido fermentado Universo, respectivamente com 47, 35 e 25% de umidade inicial.

As amostras com 47 e 35% de umidade inicial (Figuras 33A e 33B) apresentaram decréscimos no incremento do volume específico com a diminuição do teor de umidade final, não observando-se incrementos importantes após atingirem umidades finais, respectivamente, de 14,5 e 10,8%, apesar de terem recebido altas doses de irradiação. Por outro lado, a amostra com 25% de umidade inicial (Figura 33C) apresentou expressivo incremento de volume específico (1,18 mL/g) no teor de 10,32% de umidade final, no entanto foi necessário aplicar uma dose de 300 joule/cm².

Esses resultados mostraram que para obter-se amido fermentado com excelente propriedade de expansão (15,00 mL/g) foi necessário um alto teor de umidade inicial (47%) combinado com dose de irradiação de 75 joule/cm²; e que os maiores incrementos foram obtidos com altos teores de umidade final (36,67 a 14,03%) e baixas doses de irradiação (25 a 50 joule/cm²). Desta maneira, ficou evidente a importância da presença de água suficiente durante a irradiação com luz UV-A do amido fermentado, para que este desenvolva melhor sua propriedade de expansão.

4.2.3 - Caracterização do amido fermentado Universo irradiado com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm² de luz ultravioleta A em umidades iniciais de 25, 35 e 47%

Neste item foi feita um breve estudo do efeito da irradiação UV-A em algumas características (acidez titulável, pH, amilose) e propriedades físico-químicas (viscosidades intrínseca e Brabender, difractograma de raio-x, coloração com azul de metileno) do amido fermentado Universo.

4.2.3.1 - Acidez titulável e pH

O amido fermentado universo seco em estufa apresentou acidez titulável de 6,69 meq OH⁻/100g amido (b.s.) e pH 3,73. Este amido reumidificado a três níveis de umidade inicial (25, 35 e 47%) e irradiado com doses de luz UV-A de 2, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm² apresentou queda na acidez titulável (Figura 33), refletindo-se em aumento do pH (Figura 34). Os menores valores de acidez titulável e os maiores valores do pH foram observados para o nível de 47% de umidade inicial. A diminuição da acidez titulável foi possivelmente causada pela fotodecomposição de ácidos orgânicos, os quais são suscetíveis à ação da luz visível e/ou UV (PALIT & DHAR, 1930; CALVERT & PITTS, 1966; YAMAGUCHI, 1987).

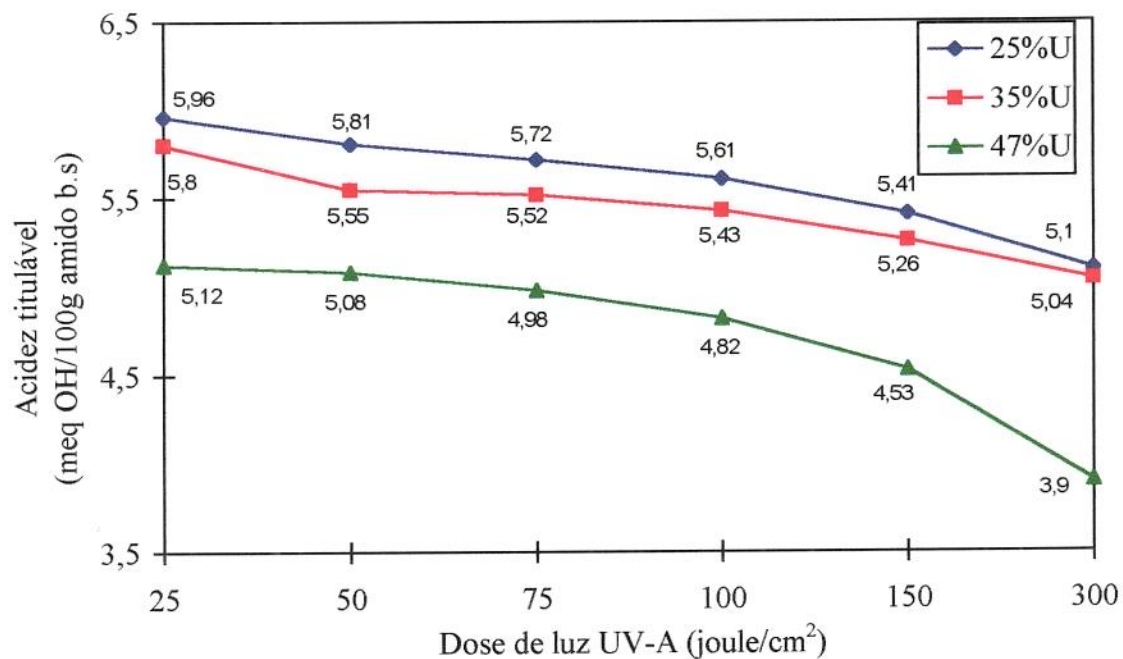


Figura 33. Valores de acidez titulável^a do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).

^a média das duas unidades experimentais, cada unidade analisada em duplicata

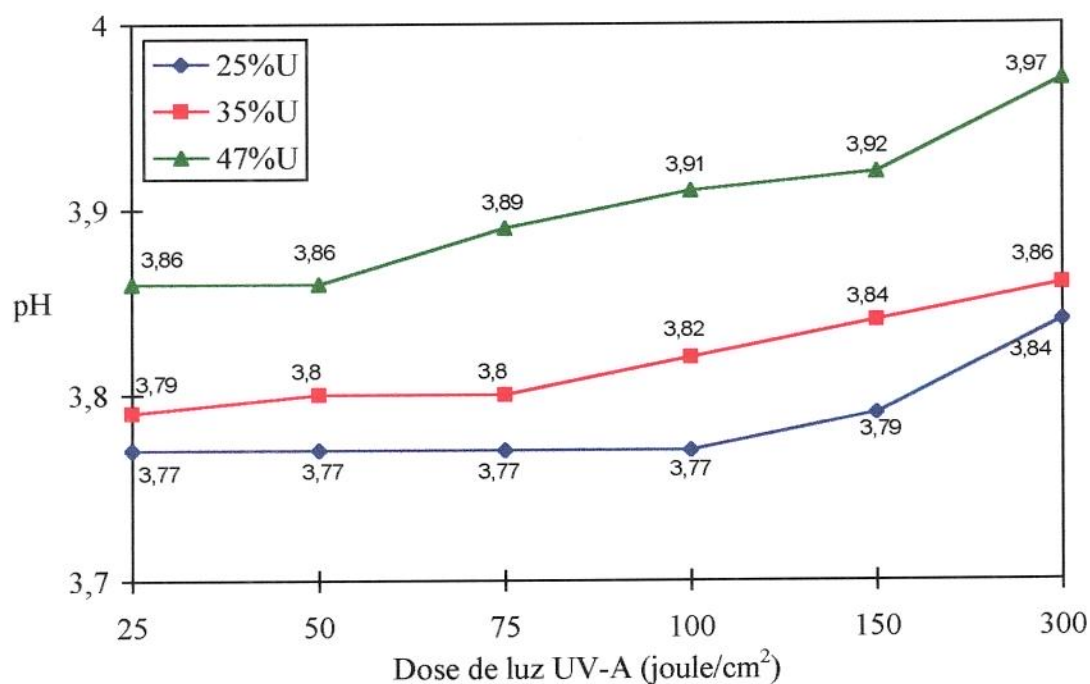


Figura 34. Valores de pH^a do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).

^a média das duas unidades experimentais, cada unidade analisada em duplicata

4.2.3.2 - Coloração com azul de metileno

O amido fermentado com 47% de umidade inicial e irradiado com 75, 100 e 300 joule/cm² de luz UV-A apresentou característica aniônica após tratamento com solução de bissulfito de sódio, sugerindo a presença de grupos aldeídos. Comportamento similar foi observado no amido fermentado Caribé seco ao sol (AFIS) ou com lâmpadas de luz UV-A (AFIUUV) e no polvilho azedo comercial (PAC) (item 4.1.3.2).

4.2.3.3 - Amilose e viscosidade intrínseca

Na Tabela 23 estão apresentados os teores de amilose e os valores de viscosidade intrínseca do amido fermentado Universo seco em estufa e de amostras de amido fermentado Universo com umidades iniciais de 47 e 25% irradiadas com doses de 25 e 300 joule/cm² de luz UV-A.

A amostra seca em estufa apresentou teor de amilose de 17,38 ± 0,54, sendo que as irradiações com luz UV-A (25 e 300 joule/cm²) das amostra de amido com diferentes teores de umidade (47 e 25%) não causou alterações significativas (Tukey, p≤0,05) no teor de amilose. Estes resultados concordam com o anteriormente obtido na amostra de amido fermentado industrial Caribé que não apresentou diminuição no teor de amilose (item 4.1.3.4) após secagem ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A.

Tabela 23. Teores de amilose* e valores de viscosidade intrínseca* de amostras de amido fermentado Universo irradiadas com luz UV-A.

Tratamento		Amilose ¹ (%)	Viscosidade intrínseca ¹ (dL/g)
Umidade inicial (%)	Dose de irradiação (joule/cm ²)		
47	0	17,38 ^a ± 0,54	1,70 ^a ± 0,03
	(seco em estufa)		
47	25	17,42 ^a ± 0,45	1,45 ^b ± 0,03
47	300	17,12 ^a ± 0,45	1,22 ^c ± 0,01
25	25	17,66 ^a ± 0,65	1,55 ^d ± 0,02
25	300	17,08 ^a ± 0,53	1,33 ^e ± 0,03

* Média de duas determinações praticada em uma das unidades experimentais.

¹Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si, (Tukey, p≤0,05).

O amido fermentado Universo seco em estufa apresentou valor de viscosidade intrínseca ($1,70 \pm 0,03$) próximo ao valor ($1,59 \pm 0,01$) determinado no amido fermentado industrial seco em estufa (AFIE, item 4.1.3.4), e inferior aos valores relatados para o amido nativo de mandioca, que se encontram na faixa de 2,15 a 2,57 (CIACCO & D'APPOLONIA, 1976; FRANCO et al., 1988; RAMIREZ-ASQUIERI, 1990; PLATA-OVIEDO & CAMARGO, 1995). Esta queda da viscosidade intrínseca foi decorrente da hidrólise ácido-amilolítica do amido durante a fermentação.

As amostras de amido fermentado Universo com 25 e 47% de umidade inicial (Tabela 23), após irradiação com luz UV-A (25 e 300 joule/cm²) exibiram valores de viscosidade intrínseca significativamente menores (Tukey, $p \leq 0,05$) em relação à amostra de amido fermentado Universo seca em estufa. Este comportamento foi similar ao apresentado pela amostra de amido fermentado industrial úmido (AFIU) quando submetida a secagem ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A (item 4.1.3.4)

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostram a importância da umidade inicial do amido fermentado na queda da viscosidade intrínseca durante a irradiação com luz UV-A. Com a aplicação de 25 joule/cm² (3h 47min de exposição) a queda da viscosidade intrínseca foi de 14,71% ($1,70 \rightarrow 1,45$ dL/g) para a amostra de 47% de umidade e de 8,82% ($1,70 \rightarrow 1,55$ dL/g) para a amostra de 25% de umidade. Também, a importância da umidade inicial fica em evidência quando o aumento da dose de energia de 25 para 300 joule/cm² de luz UV-A (aumento de 1100%), correspondente a um tempo adicional de 41 horas e 37 minutos, causou queda na viscosidade intrínseca não proporcional a maior dose de energia aplicada no amido fermentado. A queda foi de 15,85% ($1,45 \rightarrow 1,22$ dL/g) para a amostra de 47% umidade e de 14,19% ($1,55 \rightarrow 1,33$ dL/g) para a amostra de 25% de umidade. Estas últimas quedas na viscosidade intrínseca, não proporcionais a energia aplicada, poderiam estar relacionadas com a diminuição dos teores de umidade (vide Figuras 32A e 32C) durante o processo de irradiação. Desta forma fica evidente que para uma determinada dose de energia, a magnitude da redução da viscosidade intrínseca é dependente da “disponibilidade” de água.

Os resultados acima descritos concordaram com as observações de MESTRES & ROUAU (1997). Segundo esses autores, na secagem ao sol do amido fermentado por período de 8 horas, a maior queda (aproximadamente de 38%) na viscosidade intrínseca foi registrada nas

primeiras duas horas de secagem, observando-se queda de aproximadamente 17% na quarta hora de secagem, a partir da qual não foram observadas reduções nos valores da viscosidade intrínseca.

Os valores dos parâmetros viscoamilográficos (Anexo 4) do amido fermentado Universo seco em estufa, com ou sem cloreto de mercúrio, foram similares, indicando ausência de atividade amilolítica nesse amido. Portanto, a queda da viscosidade intrínseca apresentada pelas amostras irradiadas do amido fermentado Universo não poderia ser atribuída a possível atividade amilolítica durante a irradiação com luz UV-A. Acredita-se que a queda da viscosidade intrínseca do amido fermentado seco com lâmpadas UV-A seja devido à hidrólise-oxidação do amido em meio ácido (pH 3,8) catalisada pela luz UV-A e à degradação do amido em meio alcalino devido à presença de grupos aldeídos (item 4.2.3.2).

4.2.3.4 - Difractogramas de raio-x

Os amidos fermentados seco em estufa ou irradiados com luz UV-A apresentaram padrão de cristalinidade tipo A. Os difractogramas das amostras de amido fermentado com 25% de umidade inicial e irradiadas com 25 e 300 joule/cm² (Figura 35) apresentaram picos com intensidades ligeiramente maiores em relação aos picos do difractograma do amido fermentado seco em estufa. Para o nível de 47% de umidade, o aumento da intensidade dos picos foi unicamente observado para a dose de 25 joule/cm² (Figura 36). Estes resultados indicaram que a irradiação com luz UV-A causou pequeno aumento da cristalinidade relativa do amido fermentado Universo, concordando com os resultados de NUNES & CEREDA (1994).

As áreas totais dos quatro picos principais [15, 17, 18 e 23 (2 θ)] dos difractogramas, usadas como medidas da cristalinidade relativa (SAHAI & JACKSON, 1996) dos amidos fermentados secos em estufa ou irradiados com luz UV-A (Tabela 24), conduziram a resultados similares àqueles obtidos da sobreposição dos difractogramas.

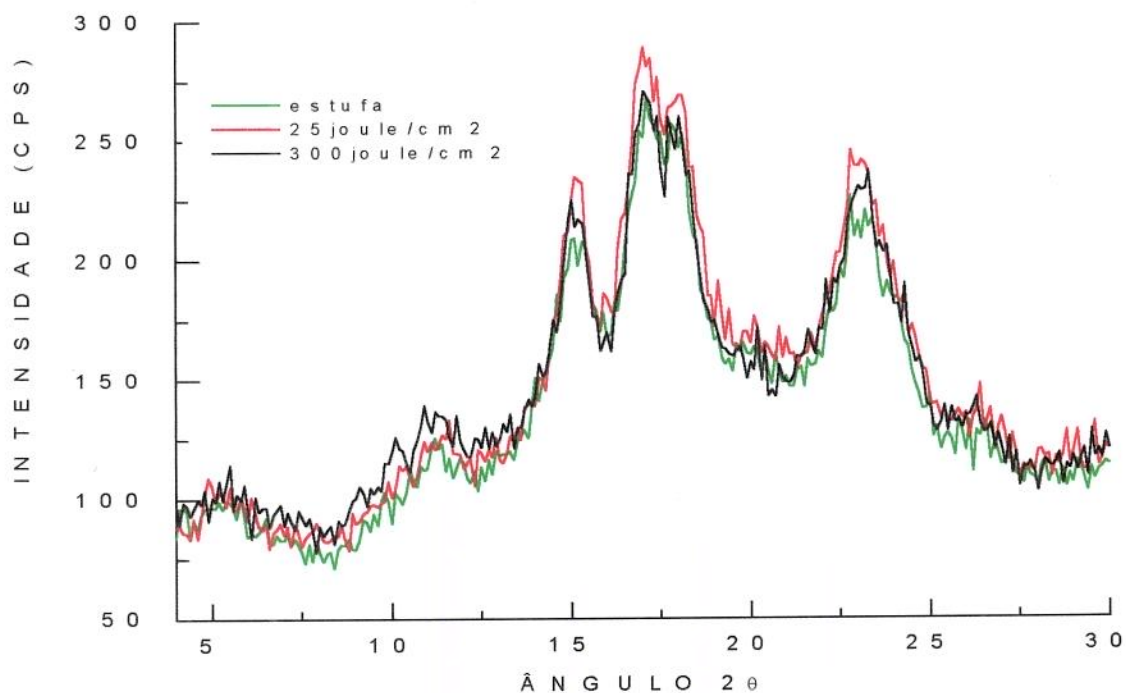


Figura 35. Difractogramas de raio-x de amostras de amido fermentado Universo seco em estufa e dos amidos condicionados a 25% de unidade inicial e irradiados com luz UV-A.

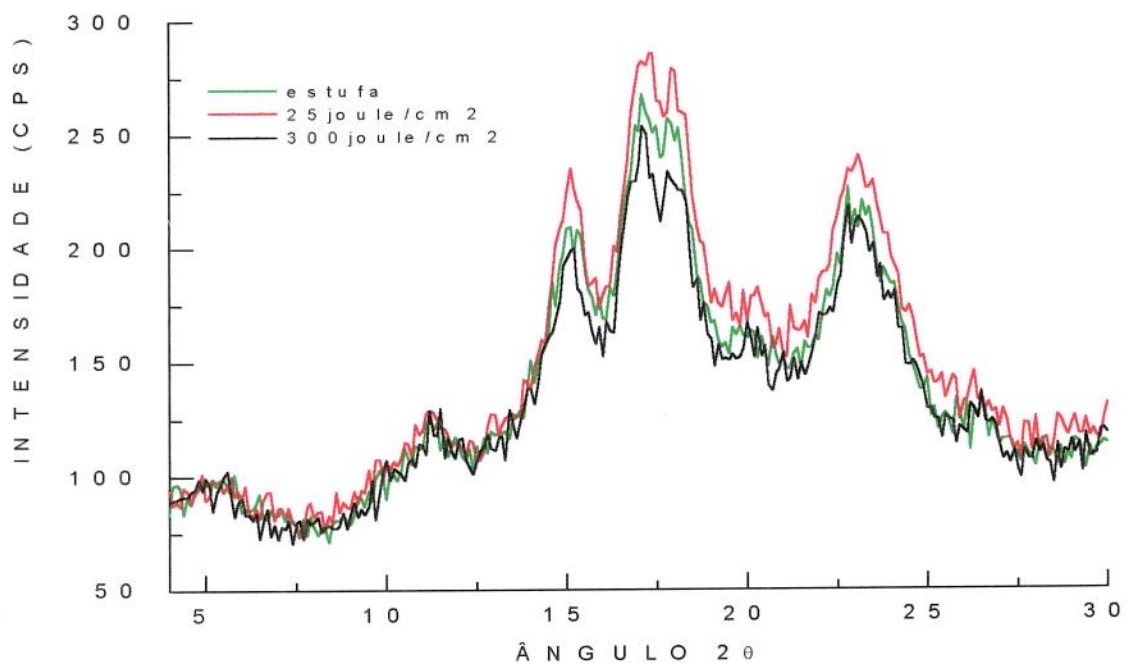


Figura 36. Difractogramas de raio-x de amostras de amido fermentado Universo seco em estufa e dos amidos condicionados a 47% de unidade inicial e irradiados com luz UV-A.

Tabela 24. Áreas dos quatro picos principais dos difractogramas de raio-x dos amidos fermentados Universo, usadas como medida da cristalinidade relativa.

Amostras	Área (cm ²) dos três principais picos dos difractogramas de raio-x
seco em estufa	19,30
25% de umidade inicial e dose de 25 joule/cm ² de luz UV-A	21,60
25% de umidade inicial e dose de 300 joule/cm ² de luz UV-A	21,40
47% de umidade inicial e dose de 25 joule/cm ² de luz UV-A	22,20
47% de umidade inicial e dose de 300 joule/cm ² de luz UV-A	19,35

4.2.3.5 - Propriedades de pasta

A aplicação de 25 joule/cm² de luz UV-A no amido fermentado Universo (com 25, 35 ou 47% de umidade inicial) causou um pequeno aumento nos valores de temperatura inicial de pasta, diminuição nos valores de viscosidade máxima e de viscosidade nas temperaturas de 90 e 30°C, em relação ao amido seco em estufa (Tabela 25).

Tabela 25. Propriedades de pasta (6,2% p/v) do amido fermentado Universo seco em estufa ou irradiado com dose de 25 joule/cm² de luz UV-A nos três teores de umidade inicial (25, 35 e 47 %U).

Amostra	Temperatura (°C)		Viscosidade (U.A.)			
	Pasta	Pico	Máxima	90°C Inicial	90°C Final	30°C
Estufa	56,5	63,1	700	270	135	280
25%U	57,4	63,1	660	235	110	215
35%U	58,0	64,0	660	230	110	220
47%U	57,4	63,1	660	210	110	215

Nos três níveis de umidade inicial o aumento da dose de irradiação não causou grandes mudanças nas propriedades de pasta, em relação à dose de 25 joule/cm², observando-se pequena diminuição na viscosidade máxima na dose de 300 joule/cm² (Figura 37). Estes resultados concordaram com os de MESTRES & ROUAU (1997), que observaram queda da viscosidade

máxima da pasta no amido fermentado (33 dias) após exposição ao sol por duas horas, não registrando-se queda significativa com o aumento do tempo de exposição (4, 6 e 8 horas).

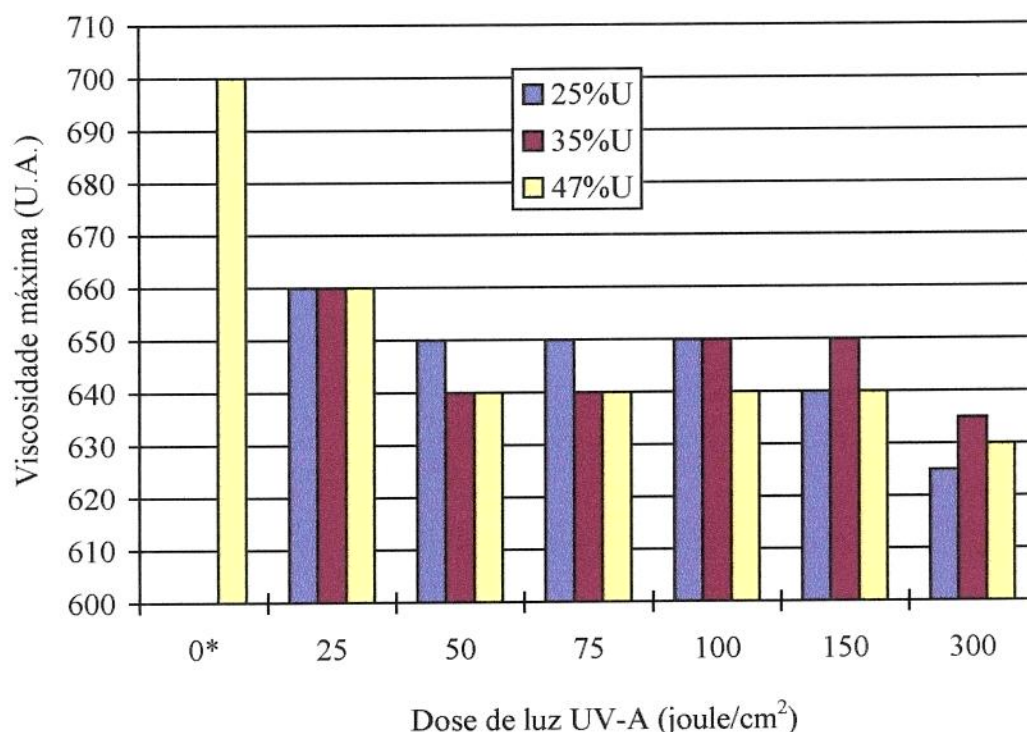


Figura 37. Viscosidade máxima de pasta (6,2% p/v) do amido fermentado Universo irradiado com diferentes doses de luz UV-A em três níveis de umidade inicial (%U).

* Amido fermentado Universo seco em estufa.

Estes resultados mostraram que, independentemente da umidade inicial, a maior diminuição da viscosidade máxima aconteceu após irradiação com 25 joule/cm², e que a magnitude da queda da viscosidade máxima nas doses de 50 e 150 joule/cm² foram similares para os três níveis de umidade. Os menores valores de viscosidade máxima foram obtidos para a dose de 300 joule/cm².

Os menores valores de viscosidade máxima apresentado pelo amido fermentado irradiado com diferentes dose de luz UV-A (25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm²) em relação ao amido fermentado seco em estufa (Figura 37), podem estar relacionados com as evidência, levantadas neste trabalho, do amido irradiado com luz UV-A ser um amido oxidado, contendo grupos aldeídos (itens 4.1.3.2 e 4.2.3.2), os quais se degradariam durante a realização do viscoamilograma, com conseqüente diminuição da viscosidade.

5 - CONCLUSÕES

- O amido fermentado industrial de mandioca seco em estufa não apresentou a propriedade de expansão. Esta propriedade se manifestou quando o amido fermentado industrial foi seco ao sol, com lâmpadas de luz negra (314-438 nm, 95% de luz UV-A) ou com lâmpadas que irradiam luz de comprimento de onda de 253,7 nm.
- O uso de filtros durante a secagem ao sol do amido fermentado industrial permitiu estabelecer a contribuição do segmento da luz UV-A (315 a 400 nm) e provavelmente do segmento de 400 a 443 nm da radiação solar no desenvolvimento da propriedade de expansão. Também foi possível verificar que o segmento UV-B (280 a 315 nm) da radiação solar não foi indispensável no desenvolvimento da propriedade de expansão.
- O amido fermentado industrial seco em estufa e tratado com metanol para a extração dos ácidos orgânicos não apresentou a propriedade de expansão após ser irradiado com luz UV-A nos pH 3,8 e 7,0. Portanto, foi constatada a necessidade da *presença dos ácidos orgânicos* no amido fermentado *durante a sua irradiação* com luz UV-A para o desenvolvimento dessa propriedade.
- A extração com metanol dos ácidos orgânicos presentes no amido fermentado industrial *após secagem* ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A não prejudicou a propriedade de expansão desses amidos, o mesmo ocorrendo para o polvilho azedo comercial. Portanto, a presença dos ácidos orgânicos *após secagem* do amido não está relacionada com a propriedade de expansão, o que dá sustentação à hipótese que essa propriedade está relacionada com alguma *modificação* do grânulo de amido que não é afetada pela extração metanólica. *A referida modificação aconteceria durante a exposição do amido fermentado à radiação ultravioleta (sol ou lâmpadas), na presença de ácidos orgânicos.*
- A relação entre a propriedade de expansão e alguma *modificação química* nos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas UV-A ficou evidenciada pelos prejuízos causados na propriedade de expansão desses amidos quando submetidos ao condicionamento no pH 7,0 e ao tratamento alcalino. Estes resultados também, levantaram evidências desses amidos *serem esterificados e/ou oxidados*, contendo grupos carbonílicos, ambas modificações químicas em amidos suscetíveis ao calor em meio aquoso a pH 7,0 e a tratamentos alcalinos.

- A saponificação dos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A indicou *que esses amidos não são amidos esterificados*.
- Os amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A apresentaram propriedades aniônicas após tratamento com bissulfito de sódio, *indicando que são amidos oxidados contendo grupos aldeídos*.
- O prejuízo causado na propriedade de expansão dos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A pela adição de bissulfito de sódio, permitiu relacionar os grupos aldeídos da modificação química desses amidos com a propriedade de expansão.
- Os menores valores de viscosidade intrínseca dos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A, em relação ao mesmo amido seco em estufa, indicou diminuição no tamanho das macromoléculas do amido, o que poderia ser resultado de uma simples hidrólise e/ou de um processo de oxidação-despolimerização, induzidos pela luz UV.
- A hidrólise e/ou oxidação-despolimerização dos amidos fermentados durante a secagem ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A causou diminuição das viscosidades de pasta Brabender e ligeiro aumento da cristalinidade relativa em relação aos amidos secos em estufa.
- As análises de ressonância magnética nuclear e de infravermelho não acusaram a presença de modificações químicas (grupos funcionais) nos amidos fermentados secos ao sol ou com lâmpadas de luz UV-A, apesar das fortes evidências de serem amidos oxidados contendo grupos aldeídos. Provavelmente, isto se justifique pelos níveis muito baixos de grupos aldeídos presentes e pelas técnicas acima citadas não conseguirem detectá-los.
- Na secagem de três amidos fermentados industriais de mandioca (Ourominas, Timboré e Universo, 47% de umidade inicial, temperatura 30°C) a aplicação de luz UV-A (100 joule/cm²) foi significativamente (Fisher, $p \leq 0,05$) mais eficiente no desenvolvimento da propriedade de expansão dos amidos Ourominas e Universo em relação aos mesmos amidos irradiados com igual dose de luz UV de 253,7 nm.
- Na secagem do amido fermentado industrial de mandioca Universo nos teores de umidade de 25, 35 e 47%, a irradiação com luz UV-A com doses de 25, 50, 75, 100, 150 e 300 joule/cm² mostrou que os fatores de umidade do amido, dose de irradiação e a interação umidade-dose

de irradiação exerceram efeitos significativos ($p=0,0000$) no desenvolvimento da propriedade de expansão. Os biscoitos de maiores volumes específicos, superiores a 15 mL/g, foram obtidos quando o amido fermentado com 47% de umidade inicial foi irradiado com doses de 100, 150 e 300 joule/cm² de luz UV-A.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC (Americam Association of Cereal Chemists) Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. 7 ed. St. Paul, 1976, v. 1- 2.
- ABDEL-AKHER, M. Degradation of dialdehyde starch and similar dialdehydes with sodium sulfite. Part II. Simultaneous conversion of glyoxal moiety into tetrahydrobenzoquinone. Starch/Stärke, Weinheim, v.34, n.5, p.169-172, May, 1982.
- AGBOOLA, S.O.; AKINBALA, J.O.; OGUNTIMEIN, G.B. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. Starch/Stärke, Weinheim, v.43, n.2, p.62-66, Feb., 1991.
- ALARCÓN, F. Determinación del contenido de ácidos orgánicos por cromatografía de gases para la caracterización del almidón agrio. In: TALLER AVANCES SOBRE EL ALMIDÓN DE YUCA, 1991, Cali. Resúmenes.... Cali: CIAT, 1991.
- ALI, S.Z.; KEMPF, W. On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation. Starch/Stärke, Weinheim, v.38, n.3, p.83-86, March, 1986.
- AZUMA, J.; HOSOBUCHI, T.; KATADA, T. A method and apparatus for decomposition of polysaccharides by carbon dioxide laser beam. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP, 01,224,386 [82,224,386], 1989. Apud: Chemical Abstracts, v.112, n.13, March 26, 119341h, 1990.
- BARBASSA, G.G.; PIROZI, M.R.; NETTO, B.D.T.; ÂNGELO, D.J. Efeito da hidrólise ácida sobre a cristalinidade de amido de mandioca, analisado por difração de raios-X. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. Resumos.... Campinas: FEA-UNICAMP, 1997. p.115.
- BEL-YACHE, J.; ZIDERMAN, I. Mild oxidation of starches with aqueous bromine. Part II. Solution viscosity of the oxidised starches. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.24, n.1, p.159-165, Sept., 1972.
- BEMILLER, J.N. Alkaline degradation of starch. In: WHISTLER R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York: Academic Press, 1965. v.1:Fundamental aspects, p.521-533.

- BERGER, S.E. Hydroxy carboxylic acids. In: MARK, H.F.; OTHMER, D.F.; OVERBERGER C.; SEABURG, G.T. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3 ed. New York: John Wiley, 1981. v.13, p.80-121.
- BETANCUR, A.D.B.; CHEL, G.L.; CAÑIZARES, H.E. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. Journal of Agriculture and Food Chemistry, v.25, n.2, p.378-382, Feb., 1997.
- BILIADERIS, C.G.; GRANT, D.R.; VOSE, J.R. Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. Cereal Chemistry, St. Paul, v.58, n.6, p.481-566, Nov./Dec., 1981.
- BILIADERIS, C.G. Physicochemical and functional aspects of starches and its derivatives: short course. México: Irapuato, 1992.
- BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. Starch/Stärke, Weinheim, v.37, n.3, p.91-98, March, 1985.
- BRABET, C.; CHUZEL, G.; DUFOUR, D.; RAIMBAULT, M.; GIRAUD, J. Improving cassava sour starch quality in Colombia. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G.M.; BEST, R. Cassava flour and starch: progress in research and development. Cali: CIRAD/CIAT, 1996. p.241-246.
- BRABET, C.; DUFOUR, D. El almidón agrio de yuca: producción y estudio de las propiedades fisicoquímicas. In: SIMPOSIO EN CARBOHIDRATOS, 1993, Quito. Memoria... Quito: Escuela Politécnica Nacional, 1993, p.197-212.
- BROMELIUS. Mandioca "for ever": carimã e polvilho azedo. Chácaras e Quintais, São Paulo, v.62, n.4, p.440-441, 1940.
- BULÉON, A.; BIZOT, H.; DELAGE, M.M.; PONTOIRE, B. Comparison of X-ray diffraction patterns and sorption properties of the hydrolyzed starches of potato, wrinkled and smooth pea, broad bean and wheat. Carbohydrate Polymers, Oxford, v.7, n.6, p.461-482, 1987.
- CALVERT, J.G.; PITTS, J.N. Photochemistry. New York: John Wiley, 1966. 899p.
- CAMARGO, C.; COLONNA, P.; BULÉON, A.; RICHARD-MOLARD, D. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: polvilho azedo. Journal of the Science of Food Agriculture, London, v. 45, n.3, p.273-289, 1988.

- CÁRDENAS, O.S & BUCKLE, T.T. Sour cassava starch production: preliminary study. Journal of Food Science, Chicago, v.45, n.6, p.1509-1512,1528, Nov./Dec.,1980.
- CARR, M.E.; KIM, S.; YOON, K.J.; STANLEY, K.D. Graft polymerization of cationic methacrylate, acrylamide, and acrylonitrile monomers onto starch by reactive extrusion. Cereal Chemistry, St. Paul, n.69, n.1, p.70-75, Jan./Feb., 1992.
- CARVALHO, E. P. Determinação da microbiota do polvilho azedo. Campinas, 1994. 363p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- CEREDA, M.P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I. Formulação e preparo de biscoitos. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.17, n.3, p.287-295, Jul./Sep., 1983.
- CEREDA, M.P. Tecnologia e qualidade do polvilho azedo. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.13, n.145, p.63-68, Jan., 1987.
- CEREDA, M.P; BONASSI, I.A. Avaliação da fécula fermentada comercial de mandioca. III - Ácidos orgânicos e absorção de água. Revista Brasileira de Mandioca, Cruz das Almas, v.3, n.2, p.21-30, 1985.
- CEREDA, M.P., LIMA, U.L. Aspectos sobre a fermentação de mandioca. II - Controle das fermentações realizadas em laboratório. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.15, n.2, p.107-122, Abril/Jun, 1981.
- CHINNASWAMY, R.; HANNA, M.A. Extrusion-grafting starch onto vinylic polymers. Starch/Stärke, Weinheim, v.43, n.10, p.396-402, Oct., 1991.
- CHUNG, K.M.; SEIB, P.A. Thin-boiling and nongelling adhesive prepared from maize and wheat starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.43, n.11, p. 441-446, Nov, 1991.
- CIACCO, C.F.; D'APPOLONIA, B.L. Characterization of starches from various tubers and their use in bread-banking. Cereal Chemistry, St. Paul, v.54, n.5, p.1096-1107, Sep./Oct., 1976.
- DAIS, P; PERLIN, A.S. High-field, ¹³C-N.M.R. spectroscopy of β -D-glucans, amylopectin, and glycogen. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.100, p.103-116, March, 1982.
- DREHER, M.L.; BERRY, J.W. Buffalo gourd root starch. Part I. Properties and structure. Starch/Stärke, Weinheim, v.35, n.3, p.76-81, March, 1983.

- FISCHER, V.S.K.; PILLER, F. Neue erkenntnisse über den abbau der stärke mit hypochlorit. 7. Untersuchung der wirkung der hypochloritoxydation auf amylose mit hilfe des abbaues mit β -amylase und bestimmung des jodbindungsvermögens. Starch/Stärke, Weinheim, v.30, n.1, p.4-7, Jan., 1978.
- FLOOR, M.; KIEBOOM, A.P.G.; BIEKKUM-VAN, H. Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. Part I: Oxidation of maltodextrins and starch with sodium hypochlorite. Starch/Stärke, Weinheim, v.41, n.9, p.348-354, Sep., 1989.
- FRANCO, C.M.L. Contribuição ao estudo da estrutura do grânulo de amido de milho: tratamento térmico, hidrólise enzimática e permeação em gel. Campinas, 1993. 137p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia Alimentos, UNICAMP.
- FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F. Efeito do tratamento térmico com baixa umidade sobre as propriedades físico-químicas de amostras comerciais de amidos de milho e mandioca. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.15, n.2, p.112-117, Jul-Dez, 1995.
- FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F. Factors that affect the enzymatic degradation of natural starch granules. - Effect of the size of the granule. Starch/Stärke, Weinheim, v.44, n.11, p.422-426, Nov., 1992.
- FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F.; TAVARES, D.Q. Studies on the susceptibility of granular cassava and corn starches to enzymatic attack. Part 2: Study of the granular structure of starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.40, n.1, p.29-32, Jan., 1988.
- FRANCO, C.M.L.; TAVARES, D.Q. Ação do ácido sobre amidos de mandioca natural e fermentados. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. Resumos... Campinas: FEA-UNICAMP, 1997. p. 48.
- FRENCH, D. Organization of starch granule. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. 2 ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.183-247.
- GHOLAP, A.V.; MARONDEZE, L.H.; TOMASIK, P. Dextrinization of starch with nitrogen laser. Starch/Stärke, Weinheim, v.45, n.12, p.430-432, Dec., 1993.
- GIDLEY, M. Quantification of the structural features of starch polysaccharides by n.m.r. spectroscopy. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.139, p.85-93, June, 1985.

- KLAUSHOFER, H.; BERGHOFER, E. DIESNER, L. Quantitative bestimmung der substituenten von stärkederivaten mit hilfe der infrarotspektroskopie. Starch/Stärke, Weinheim, v.28, n.9, p.298-302, Sept., 1976.
- KRUGER, L.H.; RUTENBERG, M.W. Production and uses of starch acetates. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York: Academic Press, 1967. v. 2. Industrial aspects. p.369-401.
- LEACH, H.W. Determination of intrinsic viscosity of straches. Cereal Chemistry, St. Paul, v.40, n.6, p.593-600, Nov, 1963.
- LUK'YANOV, A.B.; KOSTENKO, V.G.; ORLOVA, A.K. Dialdehyde starch production Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Pishchevaya Tekhnologiya, USSR, n.6, p.79-81, 1970. apud: Food Science and Technology Abstracts, v.3, n.10, L848, 1971.
- MAHER, G.G. Alkali gelatinization of starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.35, n.5, p.226-234, May, 1983.
- MAT HASHIM, D.B.; MOORTHY, S.N.; MITCHELL, J.R.; HILL, S.E.; LINFOOT, K.J.; BLANSHARD, J.M.V. The effect of low levels of antioxidants on the swelling and solubility of cassava starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.44, n.12, p.471-475, Dec., 1992.
- McINTYRE, D.D; HO, C.;VOGEL, H.J. One-dimensional nuclear magnetic resonance of starch and starch products. Starch/Stärke, Weinheim, v.42, n.7, p.260-267, July, 1990.
- MEHLTRETTER, C.L. Dialdehyde starch. In: WHISTLER, Methods in carbohydrate chemistry. New York: Academic Press, 1964. v.4: Starch, p.316-317.
- MEHLTRETTER, C.L. Production and use of dialdehyde starch. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, U.F. Starch: Chemistry and technology. New York: Academic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.423-444.
- MERLIN, A; FOUASSIER, J-P. Etude de radicaux libres formés par irradiation ultraviolette de l'amidon: application aux réactions de photodégradation et de photogreffage. Makromol Chem, v.182, p.3053-3068, 1981.

- MESTRES, C.; ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v.74, n.2, p.147-155, June, 1997.
- MESTRES, C.; ROUAU, X.; ZAKHIA, N.; BRABET, C. Physicochemical properties of cassava sour starch. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G.M.; BEST, R. Cassava flour and starch: progress in research and development. Cali: CIRAD/CIAT, 1996. p.143-149.
- MORA-GUTIERREZ, A.; BALANU, I.C. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of chemically modified waxy maize starch, corn syrups, and maltodextrins. Comparisons with potato starch and potato maltodextrins. Journal of Agriculture and Food Chemistry, v.39, n.6, p.1057-1062, June, 1991.
- MUHRBECK, P.; ELIASSON, A.C.; SALOMONSSON, A.C. Physical characterization of bromide oxidised potato starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.42, n.11, p.418-420, Nov., 1990.
- NAKAMURA, J.M. Contribuição ao estudo da fécula de mandioca fermentada. Campinas, 1975. 84p. Tese (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia de Alimentos, UNICAMP.
- NEELY, W.B. Infrared spectra of carbohydrate. Advances in Carbohydrate Chemistry, San Diego, v.12, p.13-33, 1957.
- NIEUWENHUIZEN, M.S.; KIEBOOM, A.P.G.; BEKKUM-VAN, H. Preparation and calcium complexation properties of a series of oxidized polysaccharides. Structural and conformational effects. Starch/Stärke, Weinheim, v.37, n.6, p.192-200, June, 1985.
- NUMFOR, F.A.; WALTER JR, W.M.; SCHWARTZ, S.J. Physicochemical changes in cassava starch and flour associated with fermentation: effect on textural properties. Starch/Stärke, Weinheim, v.47, n.3, p.86-91, March, 1995.
- NUNES, O.L.G.; CEREDA, M.P. Effect of drying processes on the development of expansion in cassava starch hydrolyzed by lactic acid. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA AND STARCH, 1994, Cali. Abstracts..... Cali: CIAT, 1994, p.110.
- Oriel OPTICS & FILTERS. Stratford: Oriel Corporations, 1985. v. 3.

- OTEY, F.H. New starch-based polymer technologies. In: HILL, R.D.; MUNCK, L. New approaches to research on cereal carbohydrates. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985. p.191-210.
- OTEY, F.H.; DOANE, W.M. Chemical from starch. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. 2 ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.389-416.
- PALIT, C.C; DHAR, N.R. Oxidation of carbohydrates, fats, and nitrogenous products by air in presence of sunlight. Journal of Physical Chemistry, Ithaca, v.32, n.8, Aug., p.1263-1268, 1928.
- PALIT, C.C; DHAR, N.R. Photochemical oxidation of salts of some organic acids, lecithin, cholesterol and some food materials by air. Journal of Physical Chemistry, Ithaca, v.34, n.5, p.993-1005, May, 1930.
- PATERSON, L.A.; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R; BLANSHARD, J.M.V. Sulfite and oxidative-reductive depolymerization reactions. Food Chemistry, Great Britain, v.60, n.2, p.143-147, Oct., 1997.
- PATERSON, L.A.; MAT HASHIM, D.B; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R; BLANSHARD, J.M.V. The effect of low level of sulphite on the swelling and solubility of starches. Starch/Stärke, Weinheim, v.46, n.8, p.288-291, Aug., 1994.
- PEAT, S.; BOURNE, E.J.; WHELAN, W.J. Photochemical degradation of starch. Nature, London, v.161, n.4098, p.762-763, May, 1948.
- PENG, Q-J.; PERLIN, A.S. Observations on n.m.r. spectra of starches in dimethyl sulfoxide, iodine-complexing, and solvation in water-dimethyl sulfoxide. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.160, p.57-72, Feb., 1987.
- PEREIRA, R.G.F.A. Avaliação da qualidade do polvilho durante a fermentação em diferentes meios, com e sem a adição de inóculos. Lavras, 1994. 73p. Tese (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- PEREIRA, R.G.F.A.; VILELA, E.R.; CARVALHO, E.P. Utilização de inóculos na fermentação da fécula de mandioca para produção de polvilho azedo I. Tanques experimentais. In:

- SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. Resumos... Campinas: FEA-UNICAMP, 1997. p.82.
- PETRUCCELLI, S.; ZAMPONI, R.A.; JOVANOVIĆ, G.; AÑÓN, M.C. Characterization of fermented cassava starches. Journal of Food Biochemistry, Trumbull, v.17, n.3, p.161-172, June, 1993.
- PHILIPS. Philips lighting: product information. Eindhoven: Philips, s.d.
- PHILLIPS, G.O. Photochemistry of carbohydrates. Advances in Carbohydrate Chemistry, New York, v.18, p.9-59, 1963.
- PIZZINATO, A.; MAGNO, C.P.R.S. Modificação da fécula de mandioca por hidrólise enzimática-ácida para obtenção de polvilho azedo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 15., 1996, Poços de Caldas. Resumos... Campinas: SBCTA, 1996, p.6-7.
- PLATA-OVIEDO, M. Efeito da modificação ácida nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca. Campinas, 1991. 156p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia Alimentos, UNICAMP.
- PLATA-OVIEDO, M. & CAMARGO, C.R.O. Sun-dried sour cassava starch: expansion property. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA AND STARCH, 1994, Cali. Abstracts... Cali: CIAT, 1994, p.112.
- PLATA-OVIEDO, M. & CAMARGO, C.R.O. Determinação de propriedade físico-químicas e funcionais de duas féculas fermentadas de mandioca (polvilho azedo). Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.15, n.1, p.59-65, Jan./Jul., 1995.
- PLATA-OVIEDO, M. & CAMARGO, C.R.O. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v.77, n.1, p.103-108, May, 1988.
- POTAVINA, V.S.; KASATKINA, G.D.; KOSTENKO, V.G. Application of dialdehyde starch in baking. Khlebopekarnaya i Konditerskaya Promyshlennost', USSR, n.5, p.39-41, 1973. apud: Food Science and Technology Abstracts, v.6, n.5, M702, 1974.

- PREY, V.V.; FISCHER, S.K. Neue erkenntnisse über den abbau der stärke mit hypochlorit. 2. Zusammenhang zwischen aldehydgehalt und farbstoffbildung bei der trocknung oxydierter stärken. Starch/Stärke, Weinheim, v. 28, n.4, p.125-127, April, 1976.
- PREY, V.V.; SCHINDLBAUER, H.; MADAY, E. Bestimmung niedriger acetylgehalte in stärken durch ultrarot-absorptionsmessungen. Starch/Stärke, Weinheim, v.25, n.3, p.73-77, March, 1973.
- RADLEY, J.A. The manufacture and chemistry of dialdehyde starch. In: RADLEY, J.A. Starch production technology. London: Applied Science Publishers, 1976a. p.423-448.
- RADLEY, J.A. The manufacture of modified starches. In: RADLEY, J.A. Starch production technology. London: Applied Science Publishers, 1976b. p.449-479.
- RAJA, K.C.M. Modified properties of lintnerized cassava and maize starches. Carbohydrate Polymer, Oxford, v.24, n.2, p.85-90, 1994.
- RAMIREZ-ASCHERI, D.P. Acompanhamento do processo fermentativo através das características do polvilho e dos biscoitos elaborados. Lavras, 1992. 92p. Tese (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- RAMIREZ-ASQUIERI, E. Efeito da fermentação nas características da fécula de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) de três cultivares colhidas em diferentes épocas. Lavras, 1990. 105p. Tese (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies os insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. Cereal Chemistry, St. Paul, v.51, n.3, p.389-406, May-June, 1974.
- ROSENTHAL, F.R.T. Industrialização do amido de mandioca. I-Variedades do Estado de Minas Gerais. Rio de Janeiro: Ministério de Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Amido, 1973. 116p.
- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T. Industrialização do amido de mandioca. 2- Estado de Pará. Rio de Janeiro: Ministério de Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Amido, 1973. 114p.

- RUTENBERG, M.W; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. 2 ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.311-388.
- 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/Agu., 1996.
- SALOMONS, T.W.G. Organic chemistry. 5 ed. New York: Jonh Wiley, 1992, 1198p. Cap. 16: Aldehydes and ketones I: nucleophilic additions to the carbonyl group, p.680-723.
- SCHAEFER, W.C.; MAURICE, J.J.; RUSSELL, C.R.; RIST, C.E. Intrinsic viscosity of dialdehyde starch in alkaline urea after reduction with borohydride. Cereal Chemistry, St. Paul, v.39, n.4, p.394-310, July, 1962.
- SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Microscopic examination of modified starches. Analytical Chemistry, Washington, v.28, n.3, p.382-387, March, 1956.
- SCHWARTZ, A. M.; RADER, C.A. Degradation of polysaccharides. U.S. Patent 3352773, Nov. 14, 1967. Apud: Chemical Abstract, Columbus, v.68, n.10, march 4, 1968, 412924u.
- SHILDNECK, P.; SMITH, C.E. Production and use of acid-modified starch. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York: Academic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.217-235.
- SILVEIRA, A. H. Polvilho. Boletim de Agricultura, Belo Horizonte, v.5, n.1/2, p.55-56, Jan./Fev., 1956.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Espectrométria de compostos orgânicos. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387p. Cap. 2: Espectroscopia de RMN de hidrogênio, p.153-209.
- SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology, New York: Academic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.569-635.
- SRISUTHEP, R.; BROCKMAN, R.; JOHNSON, J.A. Infrared and raman spectra of maltooligosaaccharides. Cereal Chemistry, St. Paul, v.53, n.1, Jan./Feb., 1976.

STINE, K.A. Beckman infrared laboratory manual. Fullerton: Beckmann Instruments, s.d.

TAKAHASHI, S.; KIHARA, Y. Rheological studies of potato starch. IV. Effect of far-ultraviolet radiation on potato starch. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, v.43, n.1, p.88-94, 1960 apud: Chemical Abstract, v.62, n.8, 9389; Aug., 1965.

TOMASIK, P.; ZARANYIKA, M.F. Nonconventional method of modification of starch. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, San Diego, v.51, p.243-321, 1995.

TORNEPORT, L.J.; SALOMONSSON, A.C.; THEANDER, O. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. Starch/Stärke, Weinheim, v.42, n.11, p.413-417, Nov, 1990.

TRIMNELL, D.; STOUT, E.I. Grafting acrylic acid onto starch and poli(vinyl alcohol) by photolysis. Journal of Applied Polymer Science, v.25, n.10, p.2431-2434, Oct., 1980.

TRUBIANO, P.C. Succinate and substituted succinate derivatives starch. In: WURZBURG, O.B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.131-147.

VAN SOEST, J.J.G.; TOURNOIS, H.; WIT, D.; Vliegenthart, J.F.G. Short-range structure in (partially) cristalline potato starch determine with attenuated total reflectance fourier-transform IR spectroscopy. Carbohydrate Researche, Amsterdam, v.279, n. s.n, p.201-214, Dec., 1995.

WESTBY, A.; CEREDA, M.P. Production of fermented cassava starch (polvilho azedo) in Brazil. Tropical Science, London, v.34, n.2, p.203-210, 1994.

WILLIAMS, P.C.; KUZINA, F.D.; HLYNKA, I. A rapid colorimetric method for estimating the amylose content of starches and flours. Cereal Chemistry, St. Paul, v.47, n.4, July/Aug., 1970.

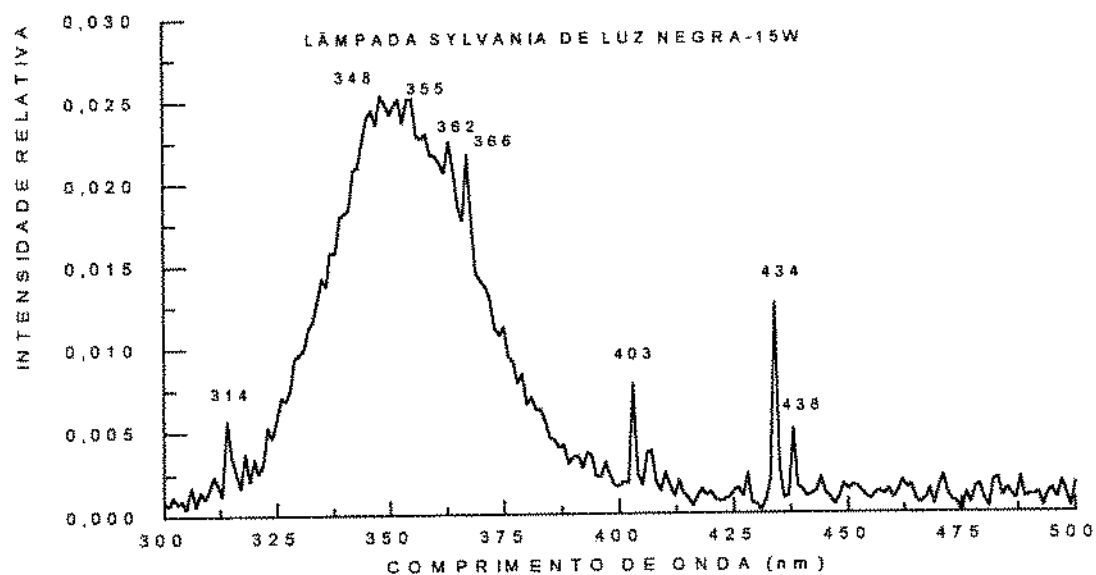
WOSIACKI, G.; LOURES, M.R.; DEMIATE, I.M.; STRAPASSOLA, C.A.; Saveli Jr, H.A. Características viscográficas do polvilho azedo produzido na região de Tibagi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 12., 1992, São Paulo. Programa e Resumos... Campinas: SBCTA, 1992, p.120.

WURZBURG, O.B. Converted starches. In: WURZBURG, O.B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.17-40.

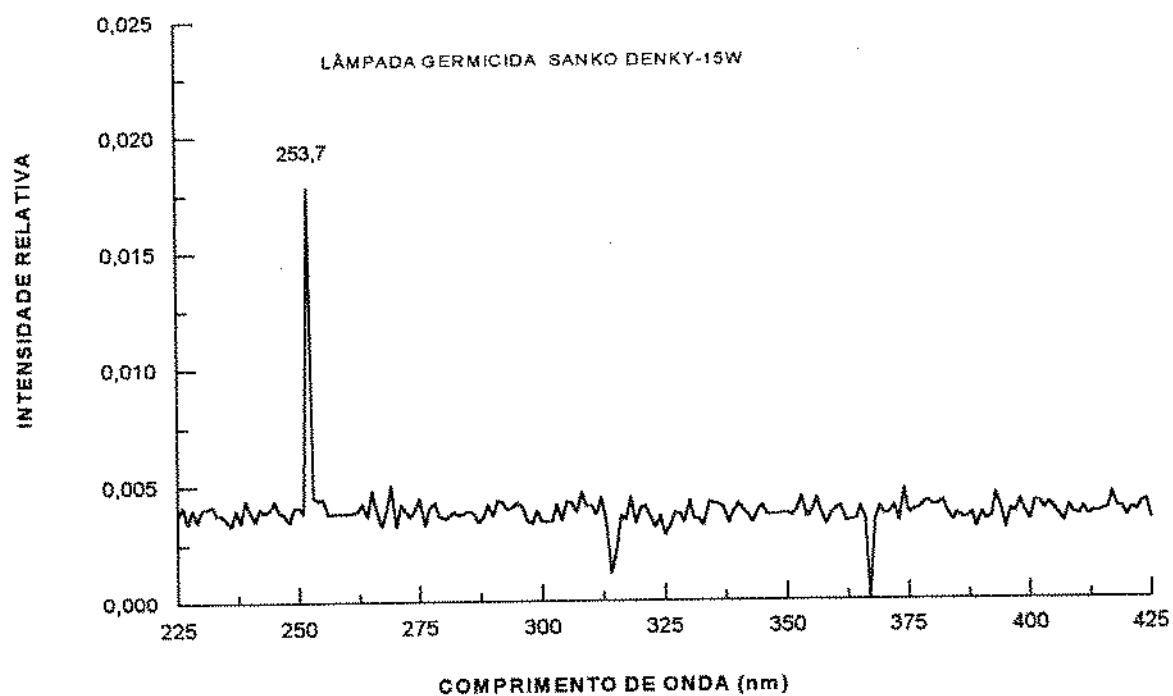
YAMAGUCHI, T. Mutagem formation on photolysis of dehydroacetic acid. Agricultural and Biological Chemistry, Tokyo, v.51, n.1, p.167-171, Jan., 1987.

- YOON, K.J.; CARR, M.E.; BAGLEY, E.R. Reactive extrusion vs. batch preparation of starch-g-poliacrylonitrile. Journal of Applied Polymer Science, v.45, n.6, p.1093-1100, May, 1992.
- ZAPATA, L.E; MARTINEZ, A; PARADA, J.L. Aspectos microbiológicos del processo fermentativo del almidón de yuca. In: TALLER AVANCES SOBRE EL ALMIDÓN DE YUCA, 1991, Cali. Resúmenes... Cali: CIAT, 1991.
- ZIDERMAN, I.; BEL-YACHE, J. Mild oxidation of starches with aqueous bromide. Part I. Kinetics and products analysis. Carbohydrate Research, Amsterdam, v.27, n.1, p.341-352, April, 1973.
- ZOBEL, N.F. Molecules to granules: a comprehensive review. Starch/Stärke, Weinheim, v.40, n.2, p.44-50, Fev., 1988.

ANEXOS



Anexo 1. Espectro de emissão das lâmpadas de luz negra (95% de luz UV-A)



Anexo 2. Espectro de emissão das lâmpadas germicidas.

Anexo 3. Análise de variância dos volumes específicos dos biscoitos elaborados com o amido fermentado Universo (25, 35 e 47% de umidade inicial) irradiado com doses de 25, 50, 75,100, 150 e 300 joule/cm² de luz ultravioleta A.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P
Dose de irradiação (A)	36,887	5	7,377	61,191	0,0000***
Umidade inicial (B)	77,409	2	38,705	321,032	0,0000***
A x B	11,280	10	1,128	9,356	0,0000***
Residuo	2,170	18	0,121		
Total (corrigido)	127,747	35			

**** significativo a 0,1% de nível de significância

Anexo 4. Valores dos parâmetros viscomilográficos (6,2% p/v, pH 6,0) do amido fermentado Universo seco em estufa, sem ou com a adição de cloreto de mercúrio durante a realização do viscoamilograma.

Amostra	Temperatura		Viscosidade			
	Pasta	Pico	Max	90°C-I	90°C-F	30°C
Sem cloreto de mercúrio	56,5	63,5	705	260	135	285
Com Cloreto de mercúrio	56,0	63,0	690	270	135	275

I = inicial; F = final

Com e sem cloreto de mercúrio os parâmetros viscoamilográficos do amido fermentado Universo seco em estufa foram similares, indicando ausência de atividade amilolítica.