



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

RAFAELA DE AQUINO SOUZA MISKINIS

**PROPRIEDADES DOS AMIDOS *IN NATURA* DE MILHO E MANDIOCA APÓS
UM ANO DE FERMENTAÇÃO NATURAL**

FORTALEZA

2017

RAFAELA DE AQUINO SOUZA MISKINIS

PROPRIEDADES DOS AMIDOS *IN NATURA* DE MILHO E MANDIOCA APÓS UM
ANO DE FERMENTAÇÃO NATURAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Produtos de Origem Vegetal.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- M66p Miskinis, Rafaela de Aquino Souza.
Propriedades dos amidos in natura de milho e mandioca após um ano de fermentação natural. /
Rafaela de Aquino Souza Miskinis. – 2016.
68 f. : il., color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias,
Departamento de Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.
Orientação: Prof. Dr. Claudio Emani Mendes da Silva
1. Fermentação. 2. Polímeros. 3. Mandioca. I. Título.

RAFAELA DE AQUINO SOUZA MISKINIS

PROPRIEDADES DOS AMIDOS *IN NATURA* DE MILHO E MANDIOCA APÓS UM
ANO DE FERMENTAÇÃO NATURAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Produtos de Origem Vegetal.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr.
Prof. Dra. Lucicléia Barros de Vaconcelos Torres
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos
Embrapa Agroindústria Tropical

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Doador dos dons, que me concede força, proteção e as graças necessárias para realização dos meus sonhos, conduzindo-me pelos melhores caminhos.

Ao meu orientador, Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva, pela orientação, confiança, incentivo e amizade.

Ao Professor José Marcos Sazaki e aos alunos colaboradores do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelo acolhimento e apoio no desenvolvimento deste trabalho e no aprofundamento de pesquisas sobre a cristalinidade dos amidos.

Ao Dr. Rogério Germani e à equipe da Embrapa Agroindústria de Alimentos pela parceria nas análises reológicas.

À Professora Dr^a. Elizabeth Cunha por ceder o Laboratório de Carnes e Pescados como apoio para as análises.

À Rejane Albuquerque e José Augusto Almeida do Laboratório de Cereais pelo auxílio, incentivo e amizade, fundamentais para que as dificuldades fossem superadas.

Às professoras Déborah Garruti e Socorro Bastos (Embrapa Agroindústria Tropical), aos Professores Andrea Aquino, Rafael Zambelli e Lucicléia Barros pela contribuição científica ofertada ao desenvolvimento e conclusão do trabalho.

Aos anjos, Graziela, Thatylla, Daniele Duarte, Milena Souza, Carla Ferreira, Liana Flor, Gleice Gadelha, Otilia Mônica, Aline Souza e Janaina Paula. Amigas que a vida me deu, que foram sustento e parceira na construção do conhecimento.

Aos queridos Diego Ferreira, Victor Fabian e Carlos Eduardo pela amizade e apoio nos momentos mais difíceis. Vocês são presentes de Deus em minha vida.

Às amigas Fátima Teixeira, Milka Azevedo, Ana Gabriela Paz, Maria Cleonice, Aparecida Luiza, Aline Ribeiro, Tainara Cristina, Samila Dias, Fernanda Soares, Katya Milena e Gilmar Souza que apesar da distância sempre ajudaram a tornar o caminho mais leve.

Aos amigos de laboratório e companheiros de pesquisa Andressa Galvão, Elaine Almeida, Marcos Venances, Sara Saraiva e Luciana Gama pela amizade, pelos momentos de trabalho e descontração.

A cada professor do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará pelo apoio e conhecimento transmitido.

A Rose Almeida, Paulo Mendes e ao Senhor Luís por serem tão prestativos e carinhosos.

Aos amigos, professores e colegas de trabalho do IF Sertão que desde a minha graduação me acompanharam e impulsionaram a continuar persistido nos meus sonhos.

A minha mãe Maria de Jesus e minhas irmãs Daniela, Gabriela e Valéria que em vários momentos se sacrificaram de alguma forma para que eu persistisse.

Aos demais professores, familiares e amigos que direta ou indiretamente colaboraram para que esse trabalho fosse concluído.

“É nossa humilde convicção que o divino e o humano se encontram no menor detalhe da túnica inconsútil da criação de Deus, mesmo no último grão de poeira do nosso planeta.”

Patriarca Ecumênico Bartolomeu I

RESUMO

A fermentação natural é um processo realizado sobre a estrutura do amido para promoção de modificações que auxiliem ou ampliem sua utilização na indústria de alimentos, visto que em sua forma natural este polímero apresenta características como a pouca solubilidade em água fria e alta tendência a retrogradação. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos de uma fermentação prolongada sobre a estrutura e propriedades tecnológicas deste componente. Amidos de milho e mandioca adquiridos no comércio local de Fortaleza-Ce foram submetidos à fermentação natural por 12 meses com quantidade de água na proporção de 2:1, a fim de que o grânulo fosse hidratado e se formasse uma película de pelo menos 10 cm acima da amostra. Após esse período verificou-se a acidez, pH e açúcares redutores do líquido sobrenadante. O amido fermentado foi caracterizado quanto às propriedades físico-químicas (umidade, cinzas, gordura, proteínas), características de gelatinização em calorímetro diferencial exploratório (DSC), poder de inchamento e índice de solubilidade, viscosidade da pasta e propriedades na presença de solutos em Rapid Visco Analyser (RVA), claridade da pasta, características estruturais em microscópio eletrônico de varredura e índice de expansão através do volume específico de biscoitos. A análise de acidez mostrou-se mais adequada para caracterização do líquido sobrenadante e controle do processo fermentativo. Os sobrenadantes da fermentação demonstraram potencial para utilização em outros produtos ou processos industriais, principalmente pelo teor de compostos nitrogenados. A fermentação promoveu elevação dos teores de cinzas e proteínas nas amostras e alterações nas propriedades reológicas dos grânulos, reduzindo os picos de viscosidade e a tendência a retrogradação em relação às amostras naturais. A adição de solutos (sacarose e cloreto de sódio) elevou a temperatura das pastas avaliadas e aumentou a viscosidade máxima das amostras não fermentadas de milho. O índice de cristalinidade foi semelhante para as amostras *in natura* (25,85% - mandioca/ 23,42% milho) e fermentadas (25,00% - mandioca/ 22,78%- milho), indicando que os ácidos e enzimas atuaram em todas as áreas que compõem o grânulo. As amostras fermentadas apresentaram deformações, perfurações e rachaduras. O tempo de fermentação aplicado não interferiu expressivamente no aumento do volume dos biscoitos produzidos com amido de milho em relação aos processados com amido de mandioca.

Palavras-chaves: Fermentação. Polímeros. Mandioca.

ABSTRACT

Natural fermentation is a process performed on starch structure for promoting changes to assist or expand their use in the food industry, since in its natural form this polymer has characteristics such as low solubility in cold water and tendency to retrogradation. The objective of this study was to evaluate the effects of prolonged fermentation on the structure and technological properties of this component. Corn and cassava starches acquired in local commerce from Fortaleza-Ce were submitted to natural fermentation for 12 months with sufficient water so that the granules were hydrated and to film forming of at least 10 cm above the sample. After this period was verified acidity, pH and reducing sugars in the supernatant liquid and the fermented starch was characterized as the physico-chemical properties (moisture, ash, fat, protein), gelatinization characteristics in exploratory differential calorimeter (DSC), swelling power and solubility index, paste viscosity and properties in the presence of solutes in Rapid Visco Analyser (RVA), Clarity paste, structural characteristics in scanning electron microscope and expansion through specific volume of biscuits. The acidity analysis was more appropriate to characterize the supernatant liquid and control the fermentation process. Supernatants of fermentation showed potential for use in other products or industrial processes, mainly by reducing sugar content. Fermentation promoted an increase of the levels of ash and protein in the samples and changes in the rheological properties of the granules, reducing the viscosity peak and retrogradation compared to natural samples. The addition of solutes (sucrose and sodium chloride) elevated the temperature of the evaluated pastes and increased maximum viscosity of samples does not fermented corn. The crystallinity index was similar for in natura samples (25,85% - cassava / 23,42% corn) and fermented (25,00% - cassava / 22,78% - corn), showing that the acids and enzymes acted in all areas that composing the granule. The fermented samples showed deformations, holes and cracks. The fermentation time applied not interfere significantly increase the volume of biscuits produced with corn starch in relation to the processed tapioca starch.

Keywords: Fermentation. Polymers. Cassava.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química da amilose [A] e da amilopectina [B].....	15
Figura 2- Fotomicrografia de grânulos de amido de: [A] mandioca (Manihot esculenta) [B] araruta (Maranta arundinacea) [C] batata-doce (Ipomoea batatas) LEONEL, 2007 e [D] miho (Zea mays) WEBER, COLLARES-QUEIROZ, CHANG (2009).....	16
Figura 3 - [A] Interior do amido de fécula de batata (LIU, 2005); [B] Representação esquemática da estrutura lamelar de um grânulo de amido de acordo com a Donald et al. (1997) (Adaptado).....	16
Figura 4 - [A] Líquido sobrenadante de fermentação do amido [B] Amido fermentado separado para secagem	24
Figura 5 - Calorímetro diferencial exploratório. [B] Painelinhos de alumínio com amostras	25
Figura 6 - [A] Difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical. [B] Amostras em placas.	27
Figura 7 - Registro dos passos realizados para análise em microscopia eletrônica.	28
Figura 8 - Difratogramas de amido de milho <i>in natura</i> e fermentados. [A] AMOC: Difratograma de raio X do amido de milho <i>in natura</i> . [B] AMOF: Difratograma do amido de milho fermentado.	36
Figura 9 - Difratogramas de amido de mandioca <i>in natura</i> e fermentados. [A] AMAC: Difratograma de raio X do amido de mandioca <i>in natura</i> . [B] AMAF: Difratograma do amido de mandioca fermentado.	36
Figura 10 - Micrografias das estruturas das amostras. Amidos de mandioca fermentados: [A] Detalhe da degradação dos granulo e [B] Grânulo com perfurações, em detalhe o hilum. Amido de mandioca “in natura”: [C] e [D].....	47
Figura 11 - Micrografias das estruturas das amostras. Amido de milho fermentado: [E] e [F] Com detalhe do aumento dos poros na superfície. Amido de milho “in natura” [G] e [H].....	48
Figura 12 - Variação de tamanho e formato dos grânulos. Amido de mandioca “in natura”: [A] e [B].; Amido de milho “in natura”: [C] e [D].....	49
Figura 13 - [A] Biscoitos processados com amido de mandioca fermentados [B] Biscoitos processados com amido de milho fermentados	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características físico-químicas da água de fermentação dos amidos de milho e mandioca após um ano.....	30
Tabela 2- Composição centesimal dos amidos fermentados de milho e mandioca após um ano.....	33
Tabela 3- Valores médios na literatura sobre a composição centesimal dos amidos de milho e mandioca.	34
Tabela 4- Padrões de cristalinidade segundo Zobel (1964).....	35
Tabela 5- Intensidade dos principais picos nos ângulos de difração 2θ e cristalinidade relativa dos amidos de milho <i>in natura</i> e fermentados.....	35
Tabela 6- Intensidade dos principais picos nos ângulos de difração 2θ e índice de cristalinidade dos amidos de mandioca <i>in natura</i> e fermentados.	36
Tabela 7- Características térmicas de gelatinização de amido de milho e mandioca.....	38
Tabela 8- Propriedades das pastas de amido de milho em água deionizada, solução de sacarose e solução de cloreto de sódio.	40
Tabela 9 - Propriedades das pastas de amido de mandioca em água deionizada, solução de sacarose e solução de cloreto de sódio.	40
Tabela 10 - Poder de inchamento para amidos de milho e mandioca (g H ₂ O/g amido em base seca).....	42
Tabela 11 - Índice de solubilidade dos amidos de milho <i>in natura</i> e fermentado.....	44
Tabela 12 - Índice de solubilidade dos amidos de mandioca <i>in natura</i> e fermentado.	45
Tabela 13 - Claridade da pasta para amido de milho.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Geral	14
2.2	Específicos	14
3	REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1	Estrutura e características do amido	15
3.1.1	<i>Amido de mandioca</i>	17
3.1.2	<i>Amido de milho</i>	18
3.1.3	<i>Propriedades dos amidos</i>	18
3.2	Fermentação, modificação enzimática e oxidação de amido	21
3.3	Amido fermentado - Polvilho Azedo	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Tratamento dos amidos de mandioca e milho	24
4.2	Caracterização físico-química do líquido sobrenadante e composição centesimal dos amidos fermentados	24
4.2.1	<i>Análises físico-químicas do líquido sobrenadante de fermentação</i>	24
4.2.2	<i>Composição centesimal dos amidos fermentados de milho e mandioca</i>	25
4.3	Avaliação das propriedades tecnológicas do amido	25
4.3.1	<i>Temperatura de gelatinização</i>	25
4.3.2	<i>Propriedades da pasta</i>	26
4.3.3	<i>Solubilidade e Grau de inchamento</i>	26
4.3.4	<i>Grau de cristalinidade</i>	27
4.3.5	<i>Claridade da pasta</i>	28
4.3.6	<i>Morfologia dos grânulos</i>	28
4.3.7	<i>Elaboração e avaliação do volume específico dos biscoitos de milho e mandioca</i>	29
4.3.8	<i>Análise estatística</i>	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Análises físico-químicas da água de fermentação	30
5.1.1	<i>pH</i>	30
5.1.2	<i>Acidez</i>	31
5.1.3	<i>Açúcares-redutores</i>	32
5.2	Composição centesimal dos amidos fermentados	32

5.3	Avaliação das propriedades tecnológicas	34
5.3.1	<i>Índice de cristalinidade</i>	34
5.3.2	<i>Características térmicas de gelatinização</i>	37
5.3.3	<i>Propriedades da pasta</i>	39
5.3.4	<i>Poder de inchamento</i>	42
5.3.5	<i>Índice de Solubilidade</i>	44
5.3.6	<i>Clareza da pasta</i>	46
5.3.7	<i>Microscopia eletrônica</i>	47
5.3.8	<i>Volume específico dos biscoitos</i>	50
6	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICE A – VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM ÁGUA DEIONIZADA	66
	APÊNDICE B – VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO A 2%	67
	APÊNDICE C - VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM SOLUÇÃO DE SACAROSE A 2%	68

1 INTRODUÇÃO

Os amidos originados de diversas fontes botânicas apresentam particularidade nas propriedades térmicas, físico-químicas e reológicas. Tais propriedades são essenciais para a correta aplicação industrial e podem ser influenciadas pelo arranjo estrutural dos componentes (amilose e amilopectina) e pela sua proporção (SINGH, et al., 2003; UTRILLA-COELLO et al., 2014).

A fermentação natural do amido é um processo amplamente utilizado em países da América Latina em que, pela ação de compostos oriundos da atividade metabólica de microrganismos, são alteradas as características do amido em dimensões que podem variar de acordo com fatores como o tipo de amido e o tempo de fermentação (MARCON, 2004; ALVARADO et al., 2013).

O complexo amilolítico é facilmente rompido por ácidos, e a utilização de enzimas pode aumentar a velocidade do processo. A principal função das enzimas microbianas é a de facilitar a absorção dos nutrientes. Sendo denominadas amilases àquelas capazes de hidrolisar as ligações glicosídicas do amido. Tais enzimas atuam de forma diversificada na estrutura do amido, liberando compostos de menor peso molecular, como maltose (RABALHO, 2002). A modificação na estrutura molecular do amido induz alterações nas propriedades tecnológicas e podem expandir as aplicações deste material.

A suscetibilidade do grânulo às modificações enzimáticas e a interferência de diversos parâmetros, como a proporção entre áreas amorfas e cristalinas, por exemplo, sobre as propriedades funcionais ainda não foram completamente elucidadas (HOOVER, 2001). A maioria dos estudos relacionados à fermentação natural é direcionada para os efeitos resultantes após uma faixa de 20 a 90 dias para o amido de mandioca (período utilizado na fabricação do polvilho azedo) e consiste numa das etapas mais críticas para as características finais do produto (MARCON 2004, DINIZ 2006).

A caracterização de diferentes tipos de amido tem se tornado de grande importância para a sua aplicação de forma diversificada na indústria e para isso é necessário conhecer o comportamento deste polímero em novas circunstâncias. Assim, o principal objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da permanência de um ano em condições de fermentação natural sobre as características reológicas e tecnológicas de amidos de milho e mandioca *in natura* em relação a amostras sem fermentação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Determinar as modificações nas propriedades tecnológicas dos amidos de milho e mandioca *in natura* proporcionadas por um ano de fermentação natural.

2.2 Específicos

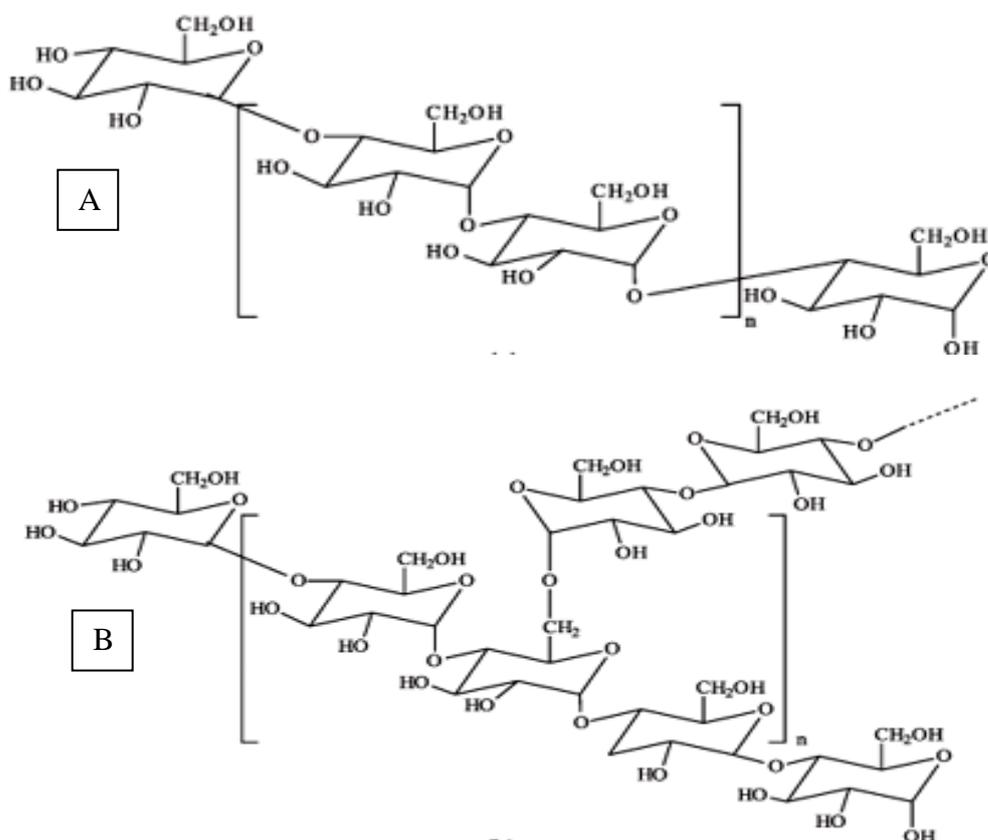
- Conhecer as características físico-químicas dos líquidos sobrenadantes da fermentação de amido de milho e mandioca após 365 dias.
- Compreender as modificações na temperatura de gelatinização, viscosidade da pasta, índice de solubilidade, poder de inchamento, claridade da pasta, grau de cristalinidade e comportamento na presença de um tipo de sal (cloreto de sódio) e açúcar comum (sacarose) dos amidos de mandioca e milho após um ano de fermentação natural em relação á matérias-primas correspondentes (amido de milho e mandioca sem fermentação).
- Comparar as características específicas dos amidos de milho e mandioca fermentados por um ano com amidos de suas respectivas matérias-primas de origem sem fermentação.
- Verificar modificações no índice de expansão dos biscoitos produzidos com amidos de milho e mandioca fermentados por um ano.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Estrutura e características do amido

O amido ocorre amplamente no mundo vegetal, sendo as fontes naturais mais importantes os grãos de cereais, sementes de leguminosas e tubérculos. É composto por uma mistura de duas estruturas moleculares (polissacarídeos), uma fração linear denominada amilose e uma fração altamente ramificada, a amilopectina (Figura 1). Em amidos geneticamente modificados, os grânulos podem ser compostos por quase 100% de amilopectina. A proporção desses compostos tem variação conforme a origem, geralmente o teor de amilose está compreendido entre 15 e 25%. Os dois tipos de polissacarídeos são compostos por unidades de α -D-Glucose, com ligações α -1,4 na cadeia principal e α -1,6 nas ramificações. O amido está presente nas plantas, sob a forma de grânulos relativamente densos e insolúveis em água fria, e com tamanho variável conforme a espécie. Além de amilose e amilopectina, os grânulos também podem conter alguns componentes menores, tais como proteínas, lipídios, substâncias inorgânicas e polissacarídios não amiláceos (LIU, 2005).

Figura 1- Estrutura química da amilose [A] e da amilopectina [B]



Os diversos tipo de grânulos de amido (Figura 2) estão organizados em regiões cristalinas, constituída de cadeias laterais da amilopectina e regiões amorfas, compostas pelos pontos de ramificação da amilopectina e por amilose (PARKER; RING, 2001), conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 2- Fotomicrografia de grânulos de amido de: [A] mandioca (*Manihot esculenta*) [B] araruta (*Maranta arundinacea*) [C] batata-doce (*Ipomoea batatas*) LEONEL, 2007 e [D] miho (*Zea mays*) WEBER, COLLARES-QUEIROZ, CHANG (2009).

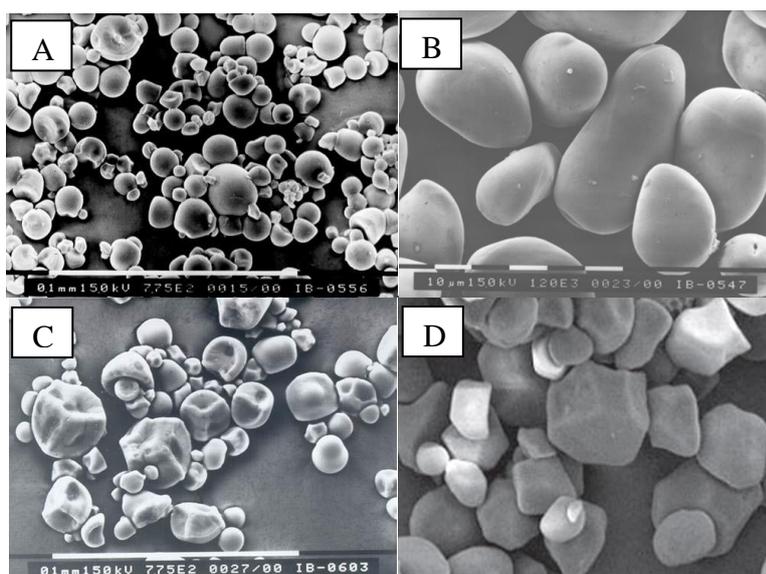
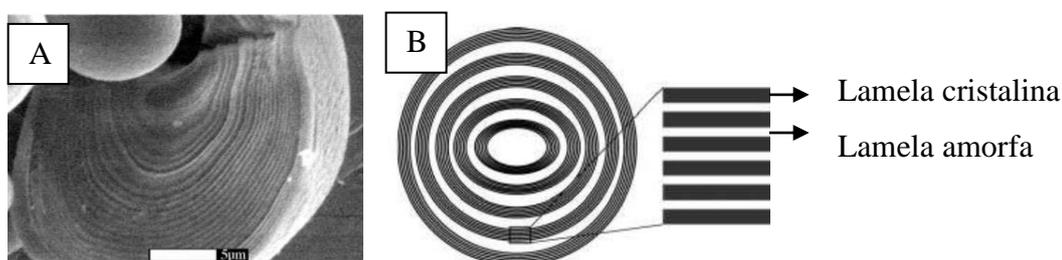


Figura 3 - [A] Interior do amido de fécula de batata (LIU, 2005); [B] Representação esquemática da estrutura lamelar de um grânulo de amido de acordo com a Donald et al. (1997) (Adaptado).



A forma e a estrutura cristalina dos grânulos de amido são características que são influenciadas pelo vegetal de origem e podem ser visualizadas através de padrões de difração de raios-X, em três tipos: A, B e C, que são diferenciadas conforme o comprimento das cadeias de amilopectina, densidade de empacotamento dos grânulos e presença de água (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; POLESII, 2009). O tipo A

apresenta maior densidade, em geral, é encontrado em amidos de cereais. O tipo B, característico de alguns tubérculos, banana verde e em amidos de milho com alto teor em amilose e, ao contrário do tipo A, possui a capacidade de se ligar a até quatro vezes mais moléculas de água. O padrão C, considerado uma combinação entre os padrões A e B, é encontrado frequentemente em amidos de leguminosas e sementes. O padrão formado a partir da associação de moléculas de amilose com lipídios no grânulo, denominado padrão tipo V, é parcialmente resistente à digestão enzimática (LOBO; SILVA 2003; ELFSTRAND et al., 2004; BENINCA, 2008).

3.1.1 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta de origem brasileira, considerada um importante alimento em países da América Latina, África e Ásia, devido a sua grande capacidade de adaptação a várias condições agro-ecológicas. É utilizada na alimentação humana e animal, bem como matéria-prima de inúmeros produtos industriais, dentre eles a farinha de mandioca, a fécula e o polvilho azedo (AVANCINI, 2007).

A mandioca já era cultivada na América do Sul quando os europeus chegaram ao continente e disseminaram a cultura para outros continentes. Segundo dados do IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - a produção brasileira de mandioca em 2012 chegou ao volume de 24.313.883 milhões de toneladas e a produção de fécula no ano mesmo ano foi de 519,67 mil toneladas segundo dados do CEPEA- Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA, 2013).

A raiz de mandioca é uma matéria-prima com alto potencial para extração de amido com propriedades interessantes para a indústria como inchamento durante o cozimento, menor temperatura de gelatinização e ausência de odor característico que está presente em amidos oriundos de cereais como milho (PEREIRA, 2008). Para o processamento de farinha e fécula podem ser utilizadas tanto as denominadas mandiocas “mansas” quanto “bravas”, pois o ácido cianídrico, substância tóxica presente em altas concentrações na mandioca “brava” é eliminado durante o processo de cozimento (SEBRAE, 2008).

A farinha é um produto com grande destaque no comércio nacional, com diversos tipos regionais, mas com poucas modificações das suas características originais, e comercializada em duas formas: farinha não temperada – destinada a alimentação básica – e farinha temperada ou farofa (PEREIRA, 2008).

O amido de mandioca é o segundo no mercado americano, atrás apenas do amido de milho. Possui vantagens que o colocam em destaque em aplicações na indústria como a alta claridade de pasta e baixa viscosidade, além da menor tendência a retrogradação, temperatura de gelatinização reduzida e aroma suave (DEMIATE ; KOTOVICZ, 2011; SHARP; SHARP, 1994; CHE et al., 2007).

As propriedades das pastas de amido estão relacionadas à sua configuração, poder de intumescimento dos grânulos, proporção de amilose e amilopectina lixiviada pelo processo de gelatinização, interação entre os componentes, entre outros (NAVARRO; MARTINO; ZARITZKY,1996).

3.1.2 Amido de milho

Com produção em quase todos os continentes, o milho tem importância econômica pelas diversas formas de utilização. O percentual destinado ao consumo humano de forma direta ou indireta, incluindo a produção de filmes e embalagens biodegradáveis é de cerca de 15%. Já a sua aplicação para alimentação animal chega a 70% (PAES, 2006). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a produção total de grãos de milho no país, no ano de 2012 foi de 71.490.641 milhões de toneladas (IBGE, 2013).

O amido de milho normal é composto por cerca de 25% de amilose e 75% de amilopectina (ELIASSON, 2004).

O amido de milho normal forma um gel consistente, com utilização indicada para o processamento de sopas desidratadas e molhos que formam gel em altas temperaturas, porém para alimentos armazenados sob refrigeração esse tipo de amido tem tendência à sinerese e pode descaracterizar o produto (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

3.1.3 Propriedades dos amidos

3.1.3.1 Solubilidade e Viscosidade

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria. A solubilidade de um polissacarídeo é uma propriedade influenciada pela quantidade dos grupos hidroxila disponível para formar pontes de hidrogênio com a água. Por isso, a solubilidade dos

amidos é muito baixa devido à grande quantidade de ligações de hidrogênio intracadeias. A solubilização é obtida por meio da hidrólise por ácidos em temperaturas elevadas. Esse processo dá origem a estruturas menores como os monossacarídeos (glicose e frutose) e os dissacarídeos (sacarose) de fácil interação com moléculas de água (FRANCISCO JR, 2008). Além de ácidos, a hidrólise do amido pode ser feita por enzimas, como a α -amilase que atua nas ligações (α 1-4) do amido, a glicoamilase ou amiloglicosidase, a β -amilase e a ciclodextrina produzida por *Bacillus* originando ciclodextrinas.

A viscosidade constitui um parâmetro de qualidade de grande importância tecnológica que define a aceitação e aplicação do produto na indústria (MACHADO, 2010). Como os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mesmo em concentrações acima de 35%, para aumentar a capacidade espessante pode-se aquecer uma suspensão de amido em concentrações menores (de 5% a 80°C para maioria dos amidos nativos) com agitação, resultando numa dispersão de alta viscosidade, também denominada goma (FENEMA, 2010). O aquecimento em excesso de água rompe a estrutura cristalina, formam-se pontes de hidrogênio entre amilose e amilopectina e expõe-se os grupos hidroxila, causando um aumento no grau de inchamento e solubilidade do grânulo, variando de acordo com a fonte de amido (proporção de amilose:amilopectina, distribuição, peso molecular, grau e comprimento de ramificações, além da conformação) (SINGH et al., 2003; DENARDIN; SILVA, 2009).

Vários fatores podem afetar a viscosidade da pasta do amido. O aumento da força iônica causado pela presença de sais pode, por exemplo, aumentar a viscosidade dinâmica de pastas de amido de batata. Também são fatores interfrentes a alteração de pH e adição de gordura (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

3.1.3.2 Gelatinização e retrogradação

O processo de gelatinização ocorre quando os grânulos são aquecidos na presença de água, causando uma desordem no interior do grânulo. Tal modificação pode ser observada pela perda da característica de birrefringência e cristalinidade, além do inchamento irreversível do grânulo (DAMODARAN, PARKIN, FENNEMA, 2010).

O amido é transformado a partir de uma forma semi-cristalina para uma amorfa. O processo se inicia com hidratação das áreas amorfas em temperatura superior a temperatura de gelatinização. Neste processo as regiões amorfas tornam-se móveis, em seguida há dissociação das duplas hélices das regiões cristalinas e expansão do amido (TESTER E

DEBON, 2000). O rompimento da estrutura cristalina do grânulo é devido ao enfraquecimento das pontes de hidrogênio e interação dos grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina com as moléculas de água causando um aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001).

A temperatura de gelatinização (T_g) pode variar conforme as características da espécie de origem do amido. Em grânulos com forma cristalina Tipo A, geralmente a temperatura de gelatinização tende a aumentar com o aumento da cristalinidade. Sabe-se também que a adição de solutos, como sais, açúcares e lipídeos pode influenciar na variação da T_g . Os sais e os açúcares competem com os grânulos de amido pela água e os lipídios impermeabilizam a superfície do grânulo, impedindo a penetração da água (MANDARINO, 1994). A água age como agente plastificante e como condutor de energia, reduzindo assim, a temperatura necessária para a transição vítrea e conseqüentemente a temperatura de fusão dos cristais, além de facilitar a suscetibilidade do grânulo a ação da amilase (BEMILLER; WHISTLER, 2009; ELIASSON, 2004; DENARDINI, 2009; BJÖRCK et al., 1994).

A retrogradação pode ser definida como as alterações ocorrentes no comportamento físico na molécula do amido gelatinizado. Consiste na ocorrência de novas associações formando uma estrutura ordenada com características variáveis conforme a espécie. Durante o armazenamento, as moléculas do amido gelatinizado perdem energia e as ligações de hidrogênio se tornam mais fortes e assim as cadeias formam uma estrutura mais ordenada, com formação de hélices simples e duplas resultando na formação de zonas cristalinas entre as moléculas. Em geral é um processo que ocorre em dois estágios: O primeiro é caracterizado pela formação de regiões cristalinas a partir da amilose retrogradada, ocorrendo de forma rápida, e o segundo estágio envolve a formação de uma estrutura ordenada dentro da amilopectina (LIU, 2005; DENARDIN ; SILVA, 2009).

Fatores como temperatura, tempo de armazenamento, pH, tipo de amido, presença de outros componentes, como açúcares e lipídios, além de condições de processamento podem interferir na retrogradação do grânulo. Essa é uma característica de grande importância para a produção de pães, produtos de panificação e sinérese de sobremesas que utilizam o amido como agente espessante. Além disso, a retrogradação pode reduzir a ação das enzimas digestivas tornando a digestão e a absorção do amido, menor e/ou mais lenta, reduzindo a resposta glicêmica (DENARDIN; SILVA, 2009; BJÖRCK et al., 1994).

Uma das técnicas utilizadas para avaliação das características térmicas de gelatinização é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Somente a partir de 1923 a

análise térmica começou a ser utilizada para resolução de problemas químicos e atualmente é fonte de valiosas informações em todos os setores da química. A partir dos dados oferecidos é possível observar a interferência de um fenômeno químico ou físico (IONASHIRO, 2004).

3.1.3.3 Claridade da pasta

Diversas características do amido são influenciadas pela fonte botânica, dentre elas a claridade da pasta. Essa é uma propriedade importante para a definição da utilização do tipo de amido em questão e está relacionada à capacidade das pastas de amido de transmitirem luz.

De acordo com Singh et al. (2003), quanto maior a solubilidade do amido maior a clareza das pastas produzidas. Aplevicz e Demiate (2007) relacionaram a opacidade de amidos ao comportamento durante a gelatinização ou à intensa reassociação entre as cadeias.

Craig et al. (1989) classificaram as pastas de amido em três categorias: (a) Pasta altamente transparente e nenhuma estrutura granular, com baixa brancura e fornecem imagens fortes e claras de objetos vistos através delas, (b) Pasta moderadamente transparente, com pouca ou nenhuma estrutura granular com substancial associação das cadeias depois do empastamento. Dispersa uma quantidade significativa de luz por causa de um grande número de zonas de junção na fase dispersa, tem aparência branca e reduz a nitidez das imagens vistas através delas (pastas de amidos de mandioca, milho ceroso e batata), (c) Pasta opaca, com muita estrutura granular, ocorrendo refração da luz em diferentes extensões e distorção de imagens, além de reduzir a transmitância.

3.2 Fermentação, modificação enzimática e oxidação de amido

Na primeira etapa de fermentação de vegetais, a microflora já presente (microrganismos aeróbios, facultativos e anaeróbios) multiplica-se, produzindo ácidos e reduzindo o pH. Na etapa seguinte, a fermentação é contínua com predominância do crescimento de bactérias produtoras de ácido lático e leveduras, até que todo o carboidrato fermentescível seja utilizado ou até que o pH seja reduzido o suficiente para impedir o crescimento bacteriano. A seguir, as leveduras ácido tolerantes utilizam o carboidrato

fermentescível residual. Na etapa pós-fermentativa podem-se desenvolver microrganismos como bolores e leveduras oxidativas na superfície do produto fermentado (PELCZAR JR. et al.,1996).

A fermentação promove modificações que auxiliam na oxidação dos amidos de mandioca e de milho. O amido de mandioca fermentado e oxidado com exposição solar ou com peróxido de hidrogênio pode desenvolver a propriedade de expansão, já o amido de milho comum fermentado e oxidado com exposição solar ou com peróxido de hidrogênio não desenvolve a propriedade de expansão (DIAS et al., 2007).

Após fermentação natural da fécula de mandioca, ou pela ação de enzimas microbianas, ocorre produção do polvilho azedo ou fécula fermentada, que possui maior solubilidade, menor viscosidade e absorve uma maior proporção de água quando comparada a fécula não fermentada (LADEIRA; PENA, 2011). A fermentação da mandioca é realizada por bactérias presentes naturalmente na matéria-prima dos gêneros *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Clostridium*, *Propionibacterium* e *Bacillus* 22P, predominando as espécies de *Lactobacillus* (*L. plantarum*, *L. fermentum*, *L.delbrueckii* e *L. manihotvorans*) no final da fermentação (MIAMBI; GUYOT; AMPE, 2003) e resulta em uma modificação na superfície dos grânulos, com perfurações provocadas por enzimas amilolíticas. A principal diferença entre o amido fermentado e o amido nativo de mandioca, reside na propriedade de expansão (MARCON et al., 2006).

Dependendo do agente oxidante e das condições de reação, podem ser, preferencialmente, introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona nas macromoléculas constituintes do amido (DIAS, 2001).

3.3 Amido fermentado - Polvilho Azedo

O polvilho azedo é um derivado do amido de mandioca, fermentado naturalmente por cerca de 30 dias e seco ao sol. Possui características como alto volume específico, propriedade de expansão e crocância. Tais características são causadas pela oxidação resultante da combinação entre o processo de acidificação e a irradiação por raios UV (BEMILLER ; WHINTLER, 2009). O polvilho é diferenciado pela legislação brasileira em doce e azedo baseado apenas na acidez titulável, que para polvilho doce deve ser de no máximo 1 mL de NaOH 0,1N/100g e para polvilho azedo de 5 mL de NaOH 0,1N/100g (BRASIL, 2005).

É um produto originado a partir do polvilho doce fermentado e exposto a radiação solar e utilizado como matéria-prima para a produção de biscoitos de polvilho e pão de queijo, indicados para consumidores que possuem restrições ao glúten (BERTOLINI et al., 2001) .

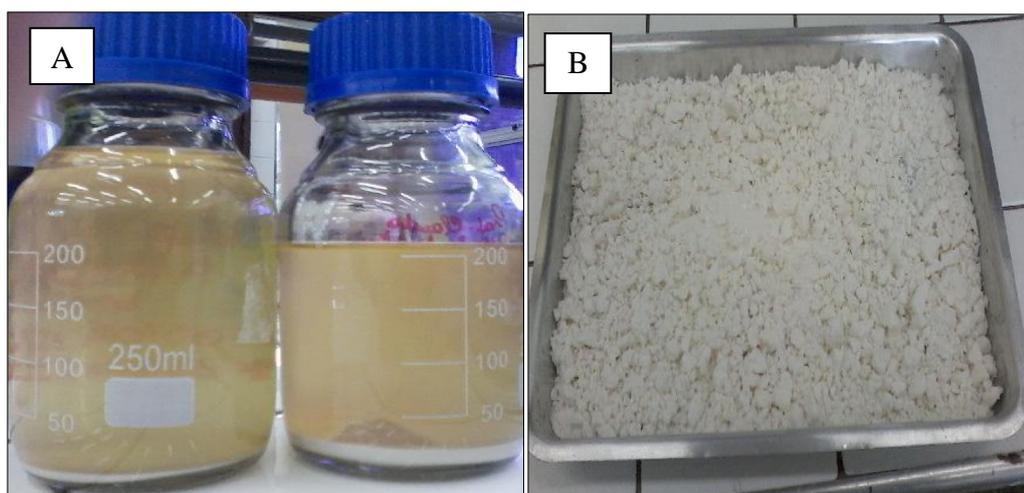
Junto com um número de outros fatores, como a variedade de matéria-prima, tipo de solo, características do grânulo e susceptibilidade enzimática, diferenças no tempo de fermentação podem contribuir para alterações na qualidade do produto, como no cozimento, características de desempenho, cor, físico-químicas e microbiológicas (MARCON et al., 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tratamento dos amidos de mandioca e milho

Foi selecionada uma marca de amido de milho e outra de mandioca, adquiridas no comércio local de Fortaleza-Ce para fermentação natural. Foram acondicionados e hidratados em recipiente de plástico fechado, numa proporção de 2:1 (água:amido), a fim de permitir a formação de uma superfície de pelo menos 10 cm acima do amido por um período de 365 dias. Após esse período, as amostras fermentadas foram separadas do líquido sobrenadante e secos em estufa com circulação forçada (QUIMIS) a 40 °C por 24 horas (Figura 4).

Figura 4 - [A] Líquido sobrenadante de fermentação do amido [B] Amido fermentado separado para secagem



4.2 Caracterização físico-química do líquido sobrenadante e composição centesimal dos amidos fermentados

4.2.1 Análises físico-químicas do líquido sobrenadante de fermentação

Foram realizadas análises de pH, acidez e açúcares redutores para caracterização do líquido sobrenadante, segundo metodologia descrita por Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2002).

4.2.2 Composição centesimal dos amidos fermentados de milho e mandioca

Foram avaliados os parâmetros: teor de proteína bruta e cinzas conforme AOAC (2002) e teor de lipídios e umidade conforme metodologia descrita por American Association of Cereal Chemists (AACC, 2000).

Para avaliação do teor de lipídeos, as amostras foram submetidas à extração com solvente (metanol) em aparelho tipo Soxhlet.

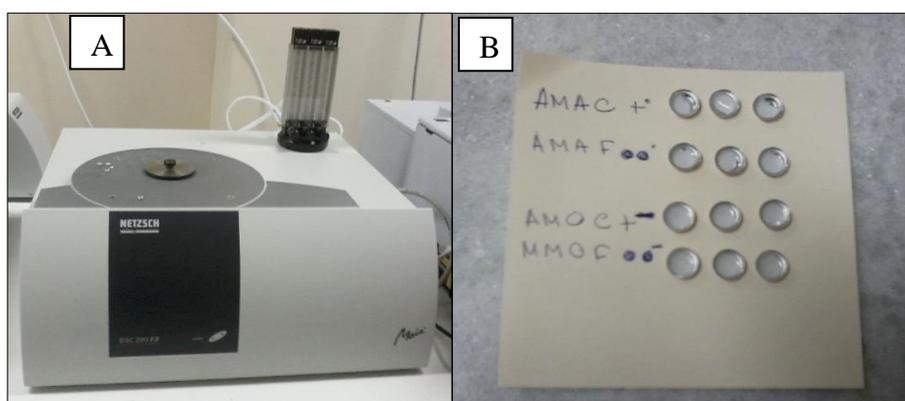
4.3 Avaliação das propriedades tecnológicas do amido

Para fins de comparação, as amostras fermentadas (descritas no tópico 4.1) foram avaliadas com referência a uma amostra não fermentadas de fécula de mandioca e uma de amido de milho, também coletadas no comércio local de Fortaleza.

4.3.1 Temperatura de gelatinização

A temperatura de gelatinização foi determinada em calorímetro diferencial exploratório (DSC) modelo 200F3 da Netzsch. Foram pesados até 3 mg de amostras e adicionados 2 mm de água deionizada em panelinhas de alumínio, deixadas em repouso por 24 horas (Figura 5). As amostras foram seladas e submetidas à análise com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, utilizando fluxo de nitrogênio e temperatura variando de 25 °C a 120 °C.

Figura 5 - Calorímetro diferencial exploratório. [B] Panelinhas de alumínio com amostras



4.3.2 Propriedades da pasta

4.3.2.1 Viscosidade de pasta

A análise da viscosidade, foi realizada no equipamento RVA (Rapid Visco Analyzer 4, Newport Scientific PTY LTD, Sydney, Austrália) (Newport Scientific 1998). Foram preparadas suspensões de 3 g de amido em 25 mL de água, corrigidas para a base de 14% de umidade. As amostras foram avaliadas de acordo com a seguinte programação: 50 °C, por 1 minuto; aquecimento de 50 °C a 95 °C, a uma taxa de 6 °C/min.; manutenção da pasta a 95°C, por 5 minutos; e resfriamento de 95 °C a 50 °C, a uma taxa de 6 °C/min. Foram observados os seguintes parâmetros: temperatura de pasta, viscosidade máxima (pico), quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e a da pasta, mantida a 95 °C, por aproximadamente 5 minutos), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e da pasta, a 95 °C, por aproximadamente 5 minutos). A viscosidade aparente foi expressa em centipoise (Cp).

4.3.2.2 Propriedade da pasta na presença de sacarose e cloreto de sódio

Seguiu-se a metodologia utilizando o equipamento RVA (Rapid Visco Analyzer 4, Newport Scientific PTY LTD, Sydney, Austrália) (Newport Scientific 1998), descrita no tópico 4.3.2, utilizando suspensões de amido na concentração de 2,5 g de amido em soluções de sacarose a 2 % e cloreto de sódio a 2 %.

4.3.3 Solubilidade e Grau de inchamento

Para determinação do grau de inchamento, conforme adaptação no modelo descrito por Muccillo (2009) foram formuladas suspensões com 4 g de amostras em 50 mL de água deionizada, que foram submetidas a gelatinização nas temperaturas de 25, 50, 60, 70, 80 e 90 °C em banho termostático por 30 minutos com posterior centrifugação de aproximadamente 14.000 g.

O grau de inchamento foi calculado de acordo com a Equação 1 descrita abaixo:

$$\text{Grau de inchamento} = \frac{\text{Massa final (g)}}{\text{Massa da amostra em base seca (g)}} \quad (1)$$

O índice de solubilidade foi determinado conforme metodologia descrita por Muccillo (2009). Uma quantidade de 10 mL do sobrenadante originado da centrifugação descrita no procedimento 5.2.3.3 foi disposta sobre uma placa de petri e seco em estufa a 105 °C até peso constante. O Índice de solubilização foi calculado pela Equação 2.

$$\text{Índice de Solubilização (\%)} = \frac{\text{Massa do gel final (g)}}{\text{Massa da amostra em base seca (g)}} \times 100 \quad (2)$$

4.3.4 Grau de cristalinidade

As amostras foram padronizadas segundo a sua granulometria em peneira de 200 mesh ($\phi = 0,075$ mm). A análise dos padrões de cristalinidade das amostras fermentadas e da amostra de fécula e amido comerciais foi realizada em difratômetro de raios-X (Panalytical- modelo Xpert Pro MPD), operando com tensão 40 kV e corrente 45 mA. Os padrões de difração foram obtidos em duplicata, no intervalo $2\theta = 3^\circ - 45^\circ$ com passo de $3,347^\circ$ (255 canais) e tempo de 68,85 segundos por passo (Figura 6).

A cristalinidade relativa (CR) foi determinada de acordo com o método de Hermans, descrito em Fugita et al. (1998), usando Equação 3:

$$CR = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (3)$$

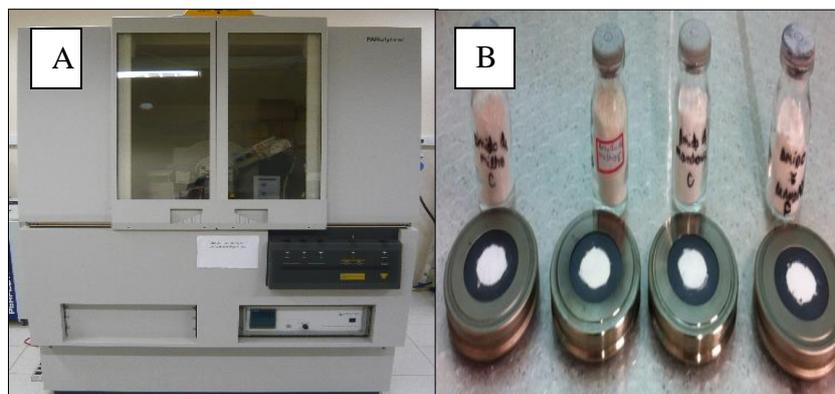
Onde,

CR= Cristalinidade relativa

Ac= Área cristalina

Aa= Área amorfa

Figura 6 - [A] Difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical. [B] Amostras em placas.



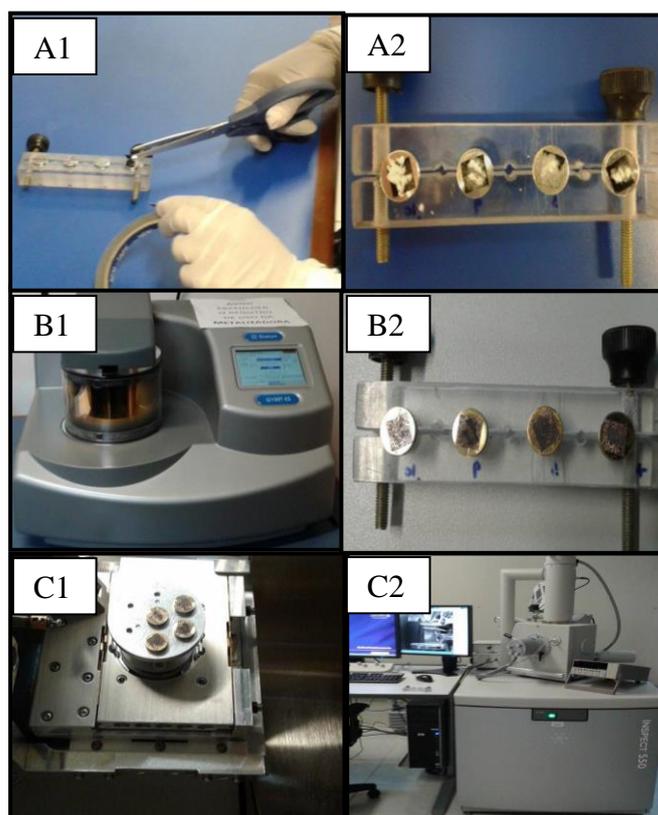
4.3.5 Claridade da pasta

A claridade das pastas de amido de milho e mandioca fermentados e *in natura* foi determinada de acordo com Craig et al. (1989), utilizando suspensões a 1% (p/v) em água deionizada, gelatinizadas por 30 minutos em banho, utilizando temperatura de gelatinização pré detectada durante análise em DSC, agitadas a cada 30 minutos e resfriadas em temperatura ambiente. A transmitância foi determinada a 650 nm em espectrofotômetro, tendo como padrão a água.

4.3.6 Morfologia dos grânulos

Para análise da morfologia dos grânulos de amido, as amostras foram presas em fitas de carbono com auxílio de suportes (Figura 7 [A1 e A2]), recobertas com uma película de ouro em metalizadora (Figura 7 [B1 e B2]) e analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura modelo INSPECT 50 (Figura 7 [C1 e C2]). Para determinação do tamanho médio, comparou-se a determinação de três imagens para cada amostra com a maior aproximação possível do grânulo.

Figura 7 - Registro dos passos realizados para análise em microscopia eletrônica.



4.3.7 Elaboração e avaliação do volume específico dos biscoitos de milho e mandioca

A partir das amostras fermentadas por um ano (objeto desse estudo), foram processados biscoitos de, aproximadamente 10 g, baseado na metodologia descrita por Marcon (2009), utilizando para cada 100 g de amostra 5 mL de óleo, 2 g de sal e aproximadamente 55mL de água.

As amostras foram pré-gelatinizadas com uma mistura aquecida do óleo, sal e um volume de 30 mL de água. Posteriormente, adicionou-se água até obtenção do ponto de biscoito de polvilho.

Foram assados em forno elétrico a temperatura de 200 °C por aproximadamente 25 minutos. Para medida do volume específico, foram pesados e avaliados pelo método de deslocamento de sementes de painço em proveta de 200 mL. O índice de expansão foi calculado pela relação entre o volume inicial e o volume final dos biscoitos, sendo o resultado expresso em mL/g.

4.3.8 Análise estatística

As análises foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e aplicou-se o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade em software ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises físico-químicas da água de fermentação

O líquido sobrenadante das fermentações de amido possui características diferentes do originado em outros processos, como o resultante da extração do amido de mandioca, denominado manipuera (REGINATTO, et al., 2009). Geralmente, pode ser utilizado como coadjuvante em outros processos fermentativos para produção de biomassa, biogás, ácido cítrico vve na fertirrigação (PANTAROTO, CEREDA, 2001).

Os dados de pH, acidez e açúcares redutores da água de fermentação do amido de milho e mandioca são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Características físico-químicas da água de fermentação dos amidos de milho e mandioca após um ano.

Características Físico-químicas da água de fermentação		
Parâmetro	Amido de milho	Amido de mandioca
	Média	Média
pH	2,87 ± 0,01 b	3,03 a ± 0,01 a
Acidez (%)	0,94 ± 0,01 b	1,16 a ± 0,01 a
Açúcares-redutores (%)	0,41 ± 0,01 b	0,51 a ± 0,01 a

A acidez foi expressa em meq.100g⁻¹ de ácido láctico

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey para p=0,05.

5.1.1 pH

O processamento de polvilho é, na maioria das vezes, conduzido de forma empírica, originando um produto sem padronização. A avaliação do pH é um parâmetro importante no controle de fermentações e para otimização da ação de enzimas.

Em estudo sobre o binômio Tempo de fermentação X pH do líquido sobrenadante oriundo de polvilharias, Avancini (2007) observou que o pH em amostras com tempo de fermentação de 11 a 30 dias variou de 3,0 a 3,7 considerando assim, uma baixa interferência do tempo sobre esse parâmetro. Essa informação condiz com os valores encontrados neste trabalho de 2,87 ± 0,01 para o originado na fermentação com amido de milho e 3,03±0,01 no amido de mandioca, sendo este último estatisticamente maior.

Segundo Marcon (2004) a origem da amostra pode interferir na variação de pH e nas características de intensidade do processo fermentativo. O mesmo autor menciona ainda que ao acompanhar o pH da fermentação de amido de mandioca observou intensa redução nos quatro primeiros dias e estabilização entre o décimo e o décimo terceiro dia (entre 3,3 e 3,63), de acordo com a origem da amostra.

Como a medida de pH determina apenas acidez relativa à concentração de H^+ , a força dos ácidos que compõem o líquido pode justificar o fato de que este parâmetro apresentou valor estatisticamente maior no líquido do amido de mandioca.

5.1.2 Acidez

Consequente à atividade microbiana, ácidos orgânicos são produzidos e a acidez titulável é elevada durante o processo de fermentação do amido (DIAS et al., 2007). São fatores que interferem na atividade microbiana a disponibilidade de nutrientes, o pH, o teor de umidade, a temperatura, a presença de microrganismos competidores, etc. (FELLOWS, 2006). Como demonstrado na Tabela 1, após o período de um ano avaliado neste trabalho, a acidez titulável no líquido sobrenadante de fermentação do amido de milho foi de $0,94 \pm 0,01$ meq. $100g^{-1}$ de ácido láctico, estatisticamente inferior ao valor do líquido do amido de mandioca ($1,16$ meq. $100g^{-1} \pm 0,01$).

Avancini (2007), ao avaliar a acidez da água de fermentação de amido de mandioca em tempos variando de 11 a 30 dias obteve valores de aproximadamente 0,19 a 0,62 g ácido láctico/100mL, ratificando que o teor de ácido láctico nas águas de fermentação encontra-se geralmente em menor percentual quando comparado ao do polvilho.

O ácido em contato com o amido pode favorecer mudanças sensoriais, aromáticas e modificar sua estrutura física. Reginatto, et al. (2009) mencionam que a água de fermentação de amido, geralmente considerada um poluente para a indústria, possui grande potencial para a produção de ácidos láctico, acético e propiônico e que estudos de modificação do processo de fermentação devem ser promovidos já que este efluente pode ser utilizado como matéria-prima para outros produtos e gerar uma segunda renda, sem prejudicar a principal característica do polvilho que é a expansão.

Algumas pesquisas indicam que a adição de ácidos e/ou enzimas pode substituir o processo de fermentação (GARCIA e LEONEL, 2005). Porém, ao avaliar o efeito de diferentes tipos de combinação de ácidos, Garcia (2001) observou que a utilização de ácido

acético, butírico e propiônico isoladamente podem prejudicar a aparência e a textura de biscoitos produzidos a partir do amido de mandioca.

5.1.3 Açúcares-redutores

Segundo Avancini (2007) a ação de microrganismos amilolíticos produz açúcares a partir do amido que serão utilizados no processo de fermentação por bactérias e leveduras.

Neste trabalho a análise de açúcares-redutores indicou um valor de $0,41\text{mg} \pm 0,01/100\text{g}$ para o líquido gerado na fermentação do amido de milho e $0,51\text{mg} \pm 0,01/100\text{g}$ para o líquido do amido de mandioca. Os valores médios para açúcares redutores citado por Avancini (2007) no efluente da fermentação de mandioca num período de 11 a 30 dias foi de $2,75 \pm 0,56 \text{ mg}/100\text{g}$. Lamo e Menezes (1979) reportaram valores de 2,30 a $8,20\text{mg}/100\text{g}$ de açúcares redutores para o mesmo efluente.

No presente trabalho, o maior tempo das amostras de milho e mandioca na presença de ácidos, enzimas e água favorece reações de quebra da cadeia polipeptídica do amido, expondo seus grupos redutores. É possível que as estruturas de menor peso molecular, formadas durante a fermentação, tenham sido consumidas pelos microrganismos num período maior em contato com o amido.

O líquido resultante da fermentação em condições anteriormente avaliadas possui composição nutricional que permite a utilização em novos produtos como bebidas probióticas (AVANCINI et al., 2007; BIAZOTTO, 2008). A indicação de novas utilizações para esse material é a opção mais viável, visto que, a redução do impacto do descarte no ambiente está relacionada ao tratamento adequado, que requer maiores investimentos para o produtor.

5.2 Composição centesimal dos amidos fermentados

A partir da avaliação das características físico-químicas de amidos fermentados em tanque e em becker, Ascheri e Vilela (1995) concluíram que o desenvolvimento microbiano pode alterar a composição dos polvilhos em teores de fibra, proteína e cinza. Os dados com as características físico-químicas dos amidos fermentados são apresentados na Tabela 2.

Segundo a legislação brasileira, a umidade máxima em farinhas, amido de cereais e farelos deve ser 15,0 % e para fécula de mandioca menor que 15% (BRASIL, 2005 a; BRASIL 2005b). Os valores de umidade encontrados nas amostras de 11,6184% (milho) e 11,4703% (mandioca) encontram-se dentro deste padrão. A umidade refere-se ao teor de água livre encontrado no produto e está relacionado à preservação das suas características de qualidade do produto.

Tabela 2- Composição centesimal dos amidos fermentados de milho e mandioca após um ano.

Composição centesimal dos amidos fermentados		
Componente (g/100g)	<i>Amido de milho fermentado</i>	<i>Amido de mandioca fermentado</i>
	Média	Média
Umidade	11,6184 ± 0,0073a	11,4703 ± 0,0877 a
Cinzas	0,2096 ± 0,1169 a	0,1780 ± 0,0934 a
Lipídios	0,0317 ± 0,0021 a	0,0152 ± 0,0058 b
Proteína	1,28 ± 0,33 a	0,71 ± 0,17 b

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

Naturalmente os amidos de cereais possuem mais resíduos de proteínas e lipídios quando comparados aos originados de raízes e tubérculos (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996). A amostra fermentada do amido de milho, avaliada neste trabalho, demonstrou valores superiores para lipídeos (0,0317 %) e proteínas (1,28%) quando comparado ao amido de mandioca (0,0152 e 0,71 para lipídios e proteínas, respectivamente). O teor de lipídios nas amostras de mandioca encontra-se similar aos valores indicados pela literatura (Tabela 3) para amostras sem fermentação.

Os valores de proteína tanto nas amostras de milho quanto nas amostras de mandioca fermentadas avaliadas foram superiores aos dados apresentados na literatura citada para amidos sem fermentação (Tabela3). É possível que os microrganismos que se desenvolvem durante a fermentação produzam substâncias metabólicas que aumentem o teor de proteína no produto final (ASCHERI e VILELA, 1995). Além disso, a própria composição das células microbianas existentes no meio favorece o enriquecimento em compostos nitrogenados. A presença deste tipo de nutriente no meio fermentativo requer

dos produtores maiores cuidados para o descarte. Assim é ideal que seja destinado a novas utilizações, como amostra para inoculação de outros meios fermentativos, por exemplo, ou em atividades que se interessam na fixação de nitrogênio, como a agricultura.

Tabela 3- Valores médios na literatura sobre a composição centesimal dos amidos de milho e mandioca.

Composição centesimal de amido de milho e mandioca					
Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Lipídios (%)	Proteína (%)	Referência
Amido de milho <i>in natura</i>	13,7 ± 0,5	-	0,12 ± 0,07	0,05 ± 0,01	Weber; Collares-Queiroz; Chang (2009)
	11,43±0,7	0,04±0,00	0,75±0,09	0,15±0,03	Ferrini (2006)
	9,9 ± 0,1	0,03± 0,1	0,75± 0,3	-	Hoover e Manuel (1996)
Amido de mandioca <i>in natura</i>	9,49 ± 0,4	0,07±0,01	0,15 ± 0,03	0,20 ± 0,05	Ferrini (2006)
	-	0,21	0,15	0,20	Peroni (2003)
	12,94±0,25	0,17±0,01	0,16±0,02	0,23±0,04	Leonel, Garcia, Reis (2004)

Elaborado pela autora.

Ao avaliar o percentual de cinzas em 19 amostras de polvilhos comerciais Sarmiento et.al, (2012) encontrou percentuais variando de 0,13 a 0,29%. O teor de cinzas para amostra de milho encontra-se acima dos valores mencionados pela literatura para polvilhos e para amidos sem fermentação, indicando que o processo fermentativo pode incrementar o teor de minerais no produto final. Segundo Tester et al., (2004) os minerais existentes no amido são principalmente cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio, estando o fósforo presente principalmente na forma de monoésteres de fosfato, fosfolipídios e fosfatos inorgânicos.

5.3 Avaliação das propriedades tecnológicas

5.3.1 Índice de cristalinidade

A análise de cristalinidade identificou quatro picos nas amostras de milho e para os amidos de mandioca, foram identificados cinco (Tabela 5 e Tabela 6).

Zobel (1964) cita três padrões de cristalinidade para amidos (Tabela 4):

Tabela 4- Padrões de cristalinidade segundo Zobel (1964)

Tipo	Intensidade dos ângulos 2Θ
A	15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5°
B	5,6°; 14,4°; 17,2°; 22,2° e 24°
C	5,6°; 15,3°; 17,3° e 23,5°

Os difratogramas obtidos para as amostras avaliadas são apresentados nas Figuras 7 [A e B] e 8 [A e B].

Diferentes padrões de raio X indicam diferenças na estrutura da amilopectina que compõe o cristal e conseqüentemente nas suas propriedades. Amidos com padrões de difração do Tipo A possuem uma proporção maior de moléculas de amilopectina com ramificações. No padrão Tipo B, o teor de amilose é maior, as cadeias são mais longas nas frações ramificadas e o percentual de cristalinidade é menor (Shi et al., 1998; Weber; Collares-Queiroz; Chang, 2009).

Os padrões Tipo A correspondem geralmente a amidos de cereais, como o amido de milho. As duas amostras de milho avaliadas corresponderam a picos em pontos semelhantes a esse padrão (Tabela 5).

Segundo Hoover (2001), a mandioca geralmente apresenta padrões Tipo A, C, Ca. A amostra de mandioca apresentou cinco picos significativos, com similaridades entre os padrões Tipo A e B, caracterizando, assim, um padrão Tipo C, típico de tubérculos tropicais.

Tabela 5- Intensidade dos principais picos nos ângulos de difração 2Θ e cristalinidade relativa dos amidos de milho *in natura* e fermentados.

Pico	Intensidade (2Θ)	
	Amido de milho <i>in natura</i>	Amido de milho fermentado
1	15,24	15,18
2	17,22	17,19
3	18,13	18,59
4	23,12	23,14
IC*	23,42% a	22,78% a

*IC- Índice de cristalinidade

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

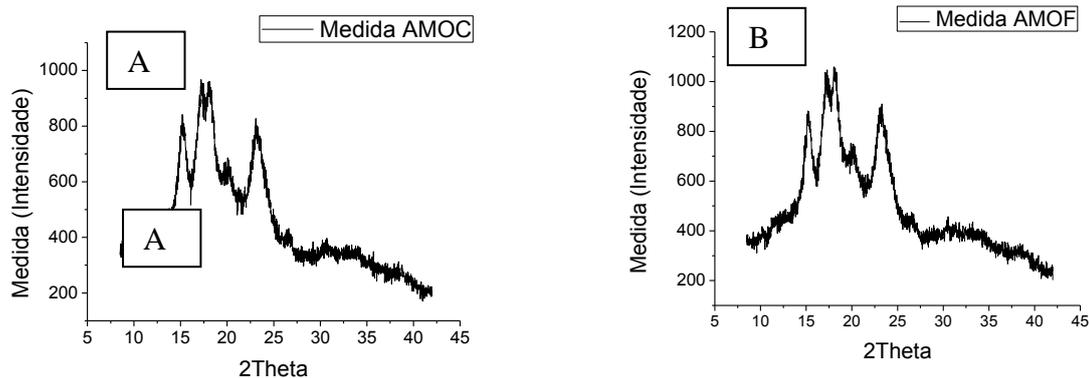
Tabela 6- Intensidade dos principais picos nos ângulos de difração 2θ e índice de cristalinidade dos amidos de mandioca *in natura* e fermentados.

Pico	Intensidade (2θ)	
	Amido de mandioca <i>in natura</i>	Amido de mandioca fermentado
1	4,70	4,68
2	15,13	15,38
3	17,14	17,26
4	18,15	18,26
5	23,17	23,05
IC*	25,85% a	25,00% a

*IC- Índice de cristalinidade

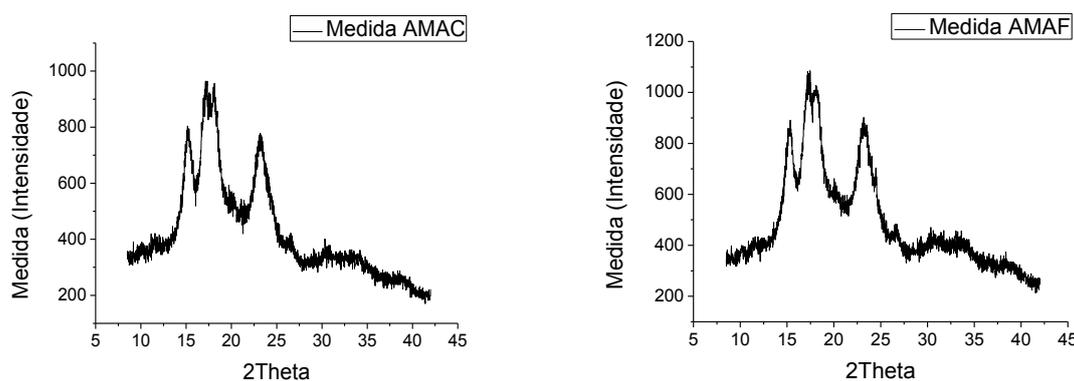
As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

Figura 8 - Difratoformas de amido de milho *in natura* e fermentados. [A] AMOC: Difratoforma de raio X do amido de milho *in natura*. [B] AMOF: Difratoforma do amido de milho fermentado.



O grau de cristalinidade de amidos nativos varia de 15 a 45% (CHEETHAM; TAO, 1998). Ao analisar a cristalinidade relativa de amido de milho normal WEBER;

Figura 9 - Difratoformas de amido de mandioca *in natura* e fermentados. [A] AMAC: Difratoforma de raio X do amido de mandioca *in natura*. [B] AMAF: Difratoforma do amido de mandioca fermentado.



COLLARES-QUEIROZ, CHANG (2009) encontraram o valor de 13,38%. A amostra de amido de milho *in natura* apresentou índice de cristalinidade de 22,42%, superior ao mencionado. Esta diferença pode estar relacionada, principalmente, à variação entre as proporções de amilose e amilopectina que compõem o grânulo. A amostra fermentada de milho apresentou percentual próximo ao indicado pela amostra *in natura* (22,78%).

Segundo Ferrini (2006), este dado para amido de mandioca é de 25,24%. No presente trabalho, o amido de mandioca indicou um percentual de 25,85% (amido de mandioca *in natura*) e 25,00% (amido de mandioca fermentado), dentro da faixa indicada pela literatura.

De acordo com Hoover (2001), a cristalinidade está principalmente relacionada com as duplas hélices das ramificações presente na amilopectina. A fermentação pode romper estas ramificações, e alterar as condições de cristalinidade. Porém, os valores encontrados no presente trabalho, não diferiram estatisticamente entre as amostras fermentadas e não fermentadas (Tabela 5 e Tabela 6).

Ao avaliar o efeito da ação de ácidos em amostras de amido, diversos autores mencionam o aumento da cristalinidade relativa a partir da reorganização das moléculas do amido e formação de uma estrutura mais organizada (LAWAL et al. , 2005; SPIER, 2010). No entanto, de acordo com Spier (2010) o tratamento com ácidos reduz o peso molecular a partir da quebra de ligações glicosídicas sem interferir na estrutura cristalina do grânulo.

O tratamento aplicado no presente estudo pode ter produzido uma desestruturação no grânulo e por consequência impediu o aumento da proporção das áreas cristalinas em relação às amorfas (cristalinidade relativa). Utrilla-Coello et al. (2014), ao avaliar o efeito do tempo de hidrólise com ácido em amido de milho, comprovou que após o terceiro dia de hidrólise o ácido, além de romper os anéis amorfos atingia também a região cristalina, reduzindo assim o percentual de cristalinidade, demonstrado a partir da queda dos picos ao serem avaliados em difração de raio X e pela presença de deformidades sobre a superfície.

5.3.2 Características térmicas de gelatinização

Para discussão dos dados obtidos em DSC é interessante uma comparação com as informações obtidas nas análises de microscopia eletrônica e em RVA. Atualmente, não há compreensão clara da relação entre a estrutura do amido e as propriedades térmicas. Vários são os fatores que podem interferir nas temperaturas e entalpia de gelatinização dos amidos, dentre eles a origem botânica.

A gelatinização começa no hilo do grânulo e segue até a periferia, iniciando nas áreas amorfas, pois as ligações de hidrogênio são mais fracas nessa região (SHING et al., 2002; ELIASSON, 2004). Conforme observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 9 e 10) a fermentação atingiu principalmente as áreas do hilo, causando deformação do grânulo.

As características térmicas das amostras são demonstradas na Tabela 7. Para o amido de milho o processo de fermentação aumentou a temperatura inicial de gelatinização (de $65,60 \pm 0,30$ °C para $68,60 \pm 0,26$ °C) e manteve as condições de temperatura de pico e de temperatura de conclusão. Para o amido de mandioca, todas as temperaturas foram alteradas em relação à amostra natural. Tal comportamento já era esperado, visto que amidos fermentados naturalmente aumentam a temperatura de gelatinização.

Tabela 7- Características térmicas de gelatinização de amido de milho e mandioca.

Características térmicas de Gelatinização			
	To (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)
Amido de milho <i>in natura</i>	$65,60 \pm 0,30$ b	$72,00 \pm 0,46$ a	$79,73 \pm 1,32$ a
Amido de milho fermentado	$68,60 \pm 0,26$ a	$72,73 \pm 0,35$ a	$77,60 \pm 0,61$ a
Amido de mandioca <i>in natura</i>	$62,25 \pm 0,21$ b	$67,45 \pm 0,35$ b	$73,15 \pm 0,78$ b
Amido de mandioca fermentado	$67,05 \pm 0,35$ a	$71,20 \pm 0,71$ a	$77,07 \pm 0,74$ a

To = Temperatura inicial (“onset” initial temperature), Tp= Temperatura de pico (peak temperature), Tf= Temperatura de conclusão (“endset” conclusion temperature).

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

Segundo Cereda (2002) os valores para To, Tp e Tf são 62,0, 66,0 e 70,0 °C em amido de milho e 52,0, 59,0 e 64,0 °C em amido de mandioca. Utilizando uma proporção maior de água em relação à quantidade de amido, Beninca (2008) obteve valores de 63,80 °C (To), 69,74 °C (Tp) em amido de mandioca e 66,33 °C (To), 72,44 °C (Tp) para amido de milho.

De acordo com Uarrota (2011) maiores temperaturas de gelatinização são requeridas quando as forças intramoleculares (amido/água) são mais fortes. O mesmo autor menciona ainda que a capacidade de retenção de água também pode interferir na elevação das temperaturas de gelatinização e reduzir a viscosidade. Durante a gelatinização a amilose

(fração linear) é lixiviada. Com a liberação da amilose, a energia requerida para interação da água com amilopectina (estrutura altamente ramificada), é maior.

Gomes et al., (2009) mencionam que a temperatura de gelatinização pode estar relacionada ao tamanho do grânulo, considerando que a gelatinização é um processo de desestruturação da amilopectina presente nas lamelas cristalinas e ocorre em um período reduzido em cristais menores. Por estar relacionado ao teor de amilopectina, é possível que a fermentação, a partir da quebra das moléculas e suas ramificações, seja o fator responsável pela modificação desta característica, alterando a faixa de temperatura em relação aos amidos naturais.

5.3.3 Propriedades da pasta

Os dados para as propriedades das pastas avaliadas em água deionizada podem ser observados no Apêndice A e nas Tabelas 8 e 9.

A maior viscosidade foi obtida a partir da amostra de mandioca *in natura* ($5506,00 \pm 42,43$ Cp). Os maiores picos de viscosidade são obtidos por amido de batata, seguido dos amidos de mandioca e milho ceroso (PLATA-OVIEDO, 1991). Tal afirmação corrobora os dados obtidos no presente trabalho.

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes para definição da aplicação de um tipo de amido. O comportamento das amostras fermentadas, após o resfriamento, não indicou o aumento da viscosidade, característico do processo de retrogradação. Como demonstrado no Gráfico 2 do Apêndice A ao ser aquecida, uma pequena quantidade da amostra de amido de milho fermentado absorveu água possibilitando o aumento da viscosidade, com pico máximo de $444,50 \pm 2,12$ Cp. Durante análise em RVA, ao atingir a viscosidade máxima, a agitação contínua promovida no equipamento rompe os grânulos num evento denominado quebra da viscosidade (VANIER, 2012), sendo esta determinada pela relação entre a viscosidade final e a viscosidade a temperatura de 95 °C. A amostra fermentada de mandioca apresentou baixo pico de viscosidade com quebra da viscosidade em $549,22 \pm 0,32$ Cp. A presença de enzimas fermentativas nas duas amostras pode levar a ocorrência deste fenômeno.

Tabela 8- Propriedades das pastas de amido de milho em água deionizada, solução de sacarose e solução de cloreto de sódio.

Propriedades das pastas em água deionizada					
Amostras	Temperatura da Pasta (°C)	Viscosidade Máxima (Cp)	Quebra da Viscosidade (Cp)	Viscosidade Final (Cp)	Tendência à Retrogradação (Cp)
AMOC	71,77±0,00d	2948,00±55,15b	1157,50±17,68b	3157,50±64,35a	1367±26,87a
AMOF	71,77 ±0,00d	444,50±2,12c	385,50±0,71de	133,00±0,00c	74±1,41c
Propriedade das pastas em soluções em Sacarose					
AMOC	75,9±0,07b	3083,00±12,73a	1210,00±14,14a	3243,00 ±15,56a	1370±16,97a
AMOF	74,27±0,11c	497,00±2,83c	429,50±3,54d	162,00 ± 8,48c	94,5±2,12c
Propriedade das pastas em soluções em Cloreto de Sódio					
AMOC	76,65±0,07a	3043,00±28,28ab	930,50±21,92c	2932,50 ± 9,19b	820±2,83b
AMOF	75,82±0,03b	456,50±3,53c	362,00±0,00e	171,50 ± 4,95c	77±8,49c

AMOC- Amido de milho *in natura*/ AMOF- Amido de milho fermentado

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey para p=0,05.

Tabela 9 - Propriedades das pastas de amido de mandioca em água deionizada, solução de sacarose e solução de cloreto de sódio.

Propriedade das pastas em água deionizada					
Amostras	Temperatura da Pasta (°C)	Viscosidade Máxima (Cp)	Quebra da Viscosidade (Cp)	Viscosidade Final (Cp)	Tendência à Retrogradação (Cp)
AMAC	67,05±0,07e	5506,00±42,43b	3639,50±123,74a	3089,50±0,71b	1123±24,04b
AMAF	70,07±0,11d	635,50±0,71de	549,22±0,32c	136,00±1,41c	49,72±1,80c
Propriedade das pastas em soluções em Sacarose					
AMAC	67,075±0,03e	5613±7,07a	3626,00±2,83a	3202,00±32,53a	1215,00±28,28a
AMAF	71,075±0,03c	667,50±0,71d	578,50±3,54c	155,00±4,24c	66,00±0,00c
Propriedade das pastas em soluções em Cloreto de Sódio					
AMAC	72,65±0,00b	5093,50±4,95c	2971,50±12,02b	3262,00±19,79a	1140,00±2,83b
AMAF	74,95±0,00a	565,50±0,71e	462,00±2,83c	165,00±5,66a	61,50±2,12c

AMAC- Amido de mandioca *in natura*/ AMAF - Amido de mandioca fermentado

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey para p=0,05.

A temperatura de pasta é aquela em que se inicia o aumento na viscosidade do amido (SANDHU e SINGH, 2007). De acordo com Rocha, Demiate, Franco (2008) a fermentação altera a reologia da amostra, que apresenta, na mesma concentração, viscosidade máxima e temperatura de empastamento inferior, além de ausência de tendência à geleificação durante o resfriamento, quando comparada ao amido não fermentado. Conforme pode ser observado nos Gráficos 2 e 4 (Apêndice A) e nas Tabela 8 e 9, a fermentação excessiva promoveu redução da temperatura de pasta apenas para as amostras de mandioca. A maior temperatura de pasta pode indicar maior resistência ao inchamento e ruptura.

Amidos de milho e trigo apresentam temperaturas de pasta maiores e picos menores em relação a amidos de batata, mandioca e milho ceroso (PLATA-OVIEDO, 1991).

Segundo Pereira et al.(1999), a fermentação, a ação mecânica e a alta temperatura provocam a danificação dos grânulos, dificultando as reassociações entre eles na etapa de resfriamento e conseqüentemente, menor viscosidade final. Quando comparadas, as amostras naturais e fermentadas, pode-se confirmar tais considerações (Tabela 8 e 9).

Segundo Oliveira-Filho e Mancim (2009) os fatores que podem alterar as propriedades de géis de amido são: a natureza do amido, a concentração da solução de amido, o pH, a presença de sais e a adição de açúcares, proteínas e lipídeos. Os Gráficos 5, 6, 7 e 8 (Apêndice B) representam o comportamento das amostras naturais e fermentadas na presença de solução de cloreto de sódio a 2%. Os gráficos 9, 10, 11 e 12 (Apêndice C) representam a atividade da pasta com diluição em solução de sacarose a 2%.

A adição de solutos (sacarose e cloreto de sódio) elevou a temperatura da pasta tanto para as amostras de milho quanto de mandioca e aumentou a viscosidade máxima das amostras não fermentadas de milho. A adição de sacarose aumentou o pico de viscosidade da amostra de mandioca natural. Segundo Bobbio (1992), em baixas concentrações os carboidratos afetam a estrutura do gel com efeito positivo através da competição pela água. Provavelmente o cloreto de sódio provoca a quebra das ligações de hidrogênio em maiores proporções, ocasionando aumento do intumescimento dos grânulos de amido e maior lixiviação de amilose, amilopectina e dos fragmentos, atingindo o pico de viscosidade mais rapidamente (OLIVEIRA-FILHO e MANCIM, 2009).

A fermentação e adição de cloreto de sódio reduziram a tendência a retrogradação nas amostras de amido de milho e mandioca. Oliveira-Filho e Mancim (2009) observaram que o aumento da concentração de cloreto de sódio em pastas de amido de milho resultava positivamente na redução da tendência a retrogradação.

5.3.4 Poder de inchamento

O poder de inchamento dos grânulos é o peso do sedimento inchado (g) por grama de amido (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959). Os dados obtidos encontram-se na Tabela 10. Para o amido de milho os valores variaram de $2,10 \pm 0,030$ (25 °C) a $6,36 \pm 0,015$ g H₂O/g amido em base seca (90 °C), entre as duas amostras. Para as amostras de mandioca os valores foram dentro da faixa de $2,37 \pm 0,22$ (25°C) a $12,40 \pm 1,546$ (90 °C) g H₂O/g amido em base seca. De acordo com Zhang e Sosulski (1997), o poder de inchamento do amido está mais associado com a estrutura dos grânulos e composição química, principalmente o teor de amilose e lipídios, do que com o tamanho dos grânulos. Enquanto a amilopectina contribui para o inchamento do grânulo, a amilose e os lipídios o inibem (TESTER; MORRISON, 1990). As amostras fermentadas apresentaram quantidades traços de lipídios (Tabela 2) o que demonstra maior influencia da amilose e amilopectina na variação do inchamento.

Tabela 10 - Poder de inchamento para amidos de milho e mandioca (g H₂O/g amido em base seca)

Temperatura	Amostras	
	Amido de milho <i>in natura</i>	Amido de milho fermentado
25°C	2,10 ± 0,030 a	2,16 ± 0,003 a
50 °C	2,03 ± 0,321a	2,23 ± 0,006 a
60 °C	2,95 ± 0,221 a	2,83 ± 0,033 a
70 °C	6,09 ± 0,013 a	4,94 ± 0,025 b
80 °C	6,07 ± 0,055 a	5,25 ± 0,005 b
90 °C	6,01 ± 0,221a	6,36 ± 0,015 a
	Amido de mandioca <i>in natura</i>	Amido de mandioca fermentado
25°C	2,37 ± 0,223 a	2,54 ± 0,177 a
50 °C	2,65 ± 0,005 a	2,13 ± 0,002 b
60 °C	7,85 ± 0,022 a	4,88 ± 0,067 b
70 °C	8,77 ± 0,297 a	8,29 ± 0,025 a
80 °C	12,74 ± 1,697 a	9,80 ± 1,278 a
90 °C	12,40 ± 1,546 a	10,08 ± 0,485 a

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey para p=0,05.

Elaborado pela autora.

Muccilo (2009), ao avaliar o poder de inchamento de amido de milho, obteve valores de $1,93 \pm 0,01$ (25 °C) a $4,82 \pm 0,02$ (70 °C). Peroni (2003) encontrou valores de $10,10 \pm 0,04$ à temperatura de 60 °C a $78,33 \pm 0,02$ a 90 °C para amido de mandioca. Segundo o mesmo autor, quanto mais fortes forem às ligações entre as estruturas do grânulo, mais lento é o aumento do poder de inchamento do grânulo. A relação entre o poder de inchamento e o índice de solubilidade pode fornecer dados importantes quanto à integridade dos grânulos (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959). Como observado na análise em MEV (Figura 8 C e D) os grânulos de amido de mandioca *in natura* encontravam-se fragmentados, o que pode ter interferido na redução do poder de inchamento da amostra.

Para o amido de milho fermentado, dentro das temperaturas avaliadas, o poder de inchamento foi inferior em relação ao *in natura* nas temperaturas de 70 °C e 80 °C. Ao comparar as amostras de mandioca, obteve-se poder de inchamento inferior também para as amostras fermentadas nas temperaturas de 50 °C e 60 °C. De acordo com a análise das propriedades térmicas de gelatinização (Tabela 7), dentre as amostras de amido de milho, a menor temperatura foi $65,60 \pm 0,30$ e a maior $79,73 \pm 1,32$ °C. Já as amostras de mandioca têm características térmicas variando de $62,25 \pm 0,21$ a $76,55 \pm 1,48$ °C. As faixas de gelatinização se aproximam das faixas de temperatura onde o poder de inchamento indicou diferença estatística. O inchamento é limitado na temperatura de gelatinização e após essa temperatura ocorre aumento da lixiviação dos carboidratos que compõem o grânulo pelo aumento da mobilidade dessas estruturas, facilitando assim a entrada de água (HASHIM et.al, 1992; LAWAL et al., 2005). Tal comportamento corrobora os dados observados nas amostras avaliadas neste trabalho.

De acordo com Oliveira (2011), amidos com maior poder de inchamento podem trazer contribuições como espessante, com maior rendimento do produto final e que o poder de inchamento e a solubilização em amidos de tubérculos e raízes se apresentam em maiores proporções quando comparados a amidos de cereais. O mesmo autor, ao avaliar diversas cultivares de mandioca nas temperaturas de 50 °C a 90 °C alcançou poder de inchamento máximo de aproximadamente 50 g H₂O/g amido em base seca.

Ao relacionar os dados apresentados na Tabela 10, é possível observar que as amostras de mandioca obtiveram valores superiores à faixa dos amidos de milho.

Neste trabalho, de forma geral, o poder de inchamento para as amostras fermentadas foi similar à faixa correspondente às amostras sem fermentação.

5.3.5 Índice de Solubilidade

Os grânulos de amido ligam-se à água após perda da associação dos polímeros que o compõem formando, em seguida, ligações com grupos de hidroxila e seus átomos de oxigênio no interior da glicose (WOOTTON; BAMUNUARACHCHI, 1978).

De acordo com Singh, Kaur, McCarthy (2007) as propriedades de intumescimento, solubilidade e transmissão da luz são afetados significativamente por modificações químicas. A composição (teores de amilose e amilopectina), a distribuição de tamanho e a integridade do grânulo também são fatores que influenciam na solubilidade.

Tabela 11 - Índice de solubilidade dos amidos de milho *in natura* e fermentado.

Índice de Solubilidade (%)		
Temperatura	Amostras	
	Amido de milho <i>in natura</i>	Amido de milho fermentado
25 °C	0,009 ± 0,003 b	0,360 ± 0,004 a
50 °C	0,054 ± 0,002 b	0,194 ± 0,003 a
60 °C	0,011 ± 0,078 b	0,770 ± 0,013 a
70 °C	0,198 ± 0,004 b	7,140 ± 0,047 a
80 °C	0,188 ± 0,007 b	8,900 ± 0,065 a
90 °C	0,367 ± 0,016 b	16,100 ± 0,032 a

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

No presente trabalho, para o amido de milho os valores variaram de $0,009 \pm 0,003$ (25 °C) a $16,10 \pm 0,032$ entre as duas amostras (Tabela 11). O índice de solubilidade foi maior para o amido de milho fermentado em todas as temperaturas avaliadas. Muccilo (2009) obteve valores de $0,71 \pm 0,01$ (25°C) a $2,85 \pm 0,06$ (70°C) para índice de solubilidade em amido de milho.

As amostras de amido de mandioca diferiram estatisticamente na temperatura de 90°C, com maior solubilidade na amostra de mandioca fermentada (Tabela 12). Ao avaliar variedades de mandioca Nunes, Santos e Cruz (2009) observaram mudança significativa no IS a partir da temperatura de 60 °C, com valor de 1,33%. Conforme observado na Tabela 12, os valores nas amostras variaram de 0,274% na temperatura de 25°C a 17,694% na temperatura de 90 °C, com um aumento significativo a partir de 70°C.

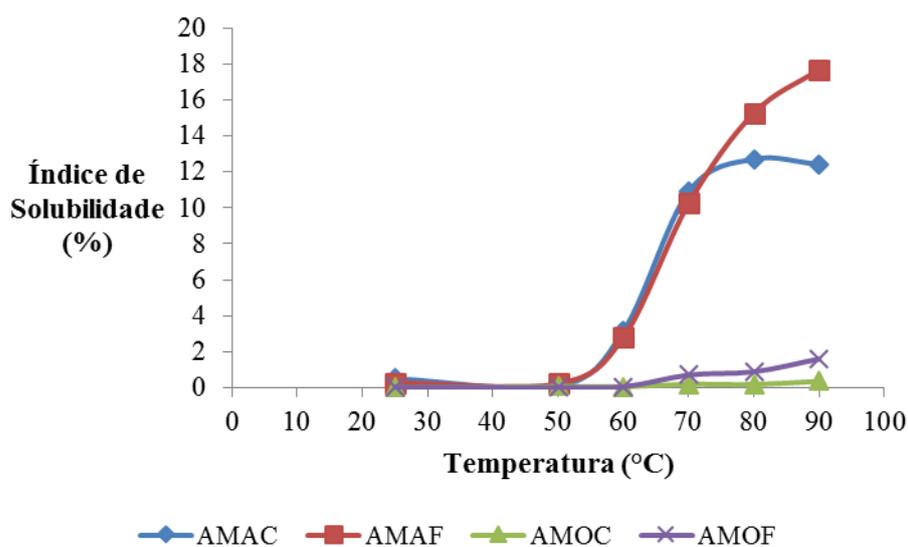
O índice de solubilidade depende da quantidade de moléculas solúveis presente na amostra (POLESI, 2009). No Gráfico 13 é possível observar a evolução do índice de solubilidade com o aumento da temperatura. As amostras de mandioca exibem valores maiores de porcentagem solúvel quando comparadas as amostras de milho.

Tabela 12 - Índice de solubilidade dos amidos de mandioca *in natura* e fermentado.

Índice de Solubilidade (%)		
Temperatura	Amostras	
	Amido de mandioca <i>in natura</i>	Amido de mandioca fermentado
25 °C	0,509 ± 0,092 a	0,274 ± 0,160 a
50 °C	0,096 ± 0,044 a	0,234 ± 0,060 a
60 °C	3,158 ± 0,244 a	2,811 ± 0,869 a
70 °C	10,905 ± 1,162 a	10,257 ± 2,579 a
80 °C	12,714 ± 1,008 a	15,276 ± 0,277 a
90 °C	12,415 ± 0,955 b	17,694 ± 1,242 a

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

Gráfico 13- Evolução do índice de solubilidade das amostras de milho e mandioca *in natura* e fermentadas. AMAC- Amido de mandioca *in natura*/ AMAF - Amido de mandioca fermentado/ AMOC- Amido de milho *in natura*/ AMOF- Amido de milho fermentado.



5.3.6 Claridade da pasta

A claridade da pasta pode ser definida com transparência (CRAIG, 1989). Segundo Alves (2009) a claridade da pasta é uma das principais características físicas do amido, além da dilatância, gelatinização, retrogradação e suscetibilidade enzimática.

É variável conforme a origem botânica. Sabe-se que maiores teores de amilose geram uma pasta mais opaca enquanto que menores teores produzem pastas mais claras (MATSUGUMA, 2006), sendo o teor de amilose ligeiramente maior no amido de milho ($26,27 \pm 0,80\%$) quando comparado ao amido de mandioca ($21,41 \pm 0,08\%$) em condições naturais (FERRINI, 2006).

É possível observar na Tabela 13 que o tratamento de fermentação aumentou significativamente a claridade das pastas produzidas quando comparadas à sua matéria-prima original.

Tabela 13 - Claridade da pasta para amido de milho.

Claridade da pasta para as amostras			
Amostras	Média	Amostras	Média
Amido de milho <i>in natura</i>	$7,40 \pm 0,10$ b	Amido de mandioca <i>in natura</i>	$47,00 \pm 0,10$ b
Amido de milho fermentado	$13,27 \pm 0,25$ a	Amido de mandioca fermentada	$75,93 \pm 0,49$ a

As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey para $p=0,05$.

Elaborado pela autora.

Segundo Craig et al. (1989), a pasta mais clara facilita a passagem da luz por conter pouca associação entre as cadeias e estrutura granular destituída, enquanto que a pasta mais opaca possui estrutura granular organizada e maior associação entre as cadeias, dificultando a passagem da luz.

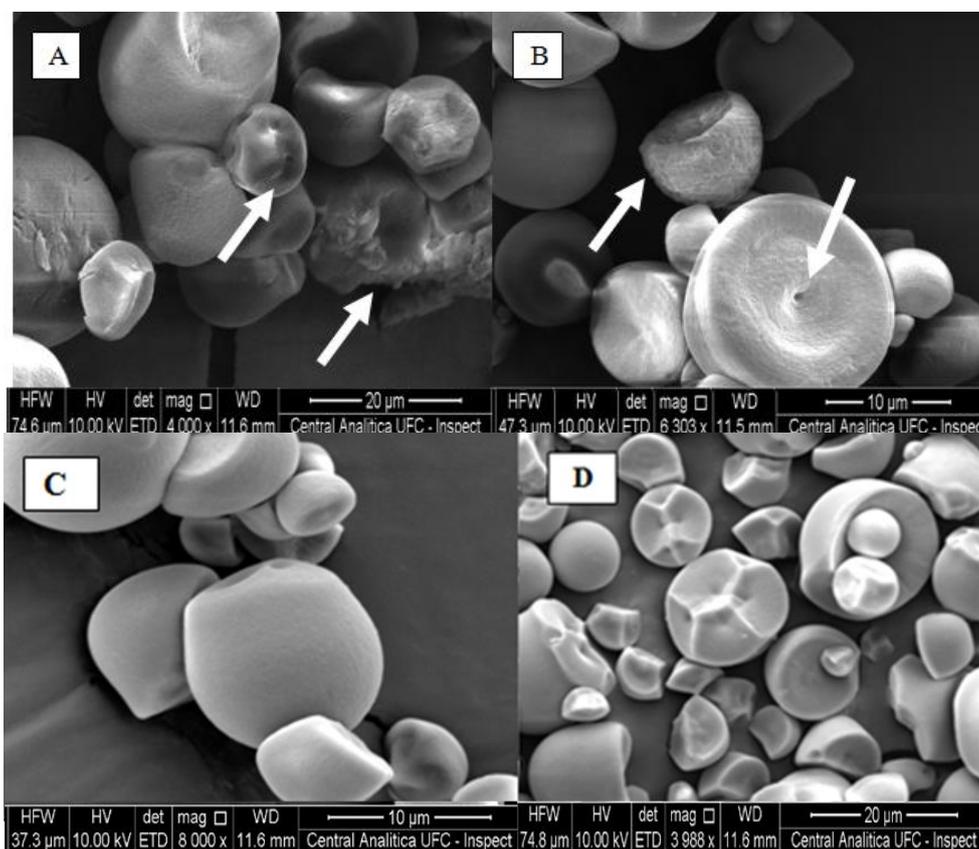
O processo de fermentação produz quebra das cadeias, perfurações ou desestruturação do grânulo, facilitando a transmitância da luz. Ainda assim, observa-se que a claridade nas amostras de mandioca fermentadas foram superiores à amostra de milho fermentado. De acordo com Bello-Pérez; Montealvo; Acevedo (2006), depois da gelatinização as moléculas de amilose tendem a associar-se com outras moléculas de amilose por pontes de hidrogênio quando a solução resfria. Sendo assim, como o amido de milho possui maiores teores de amilose, forma mais ligações e produz pastas mais opacas.

Amidos que geram pastas mais opacas são ideais para utilização em molhos e os que produzem pastas mais claras são adequados para aplicação como espessantes em recheios de tortas, por exemplo (CRAIG et al., 1989).

5.3.7 Microscopia eletrônica

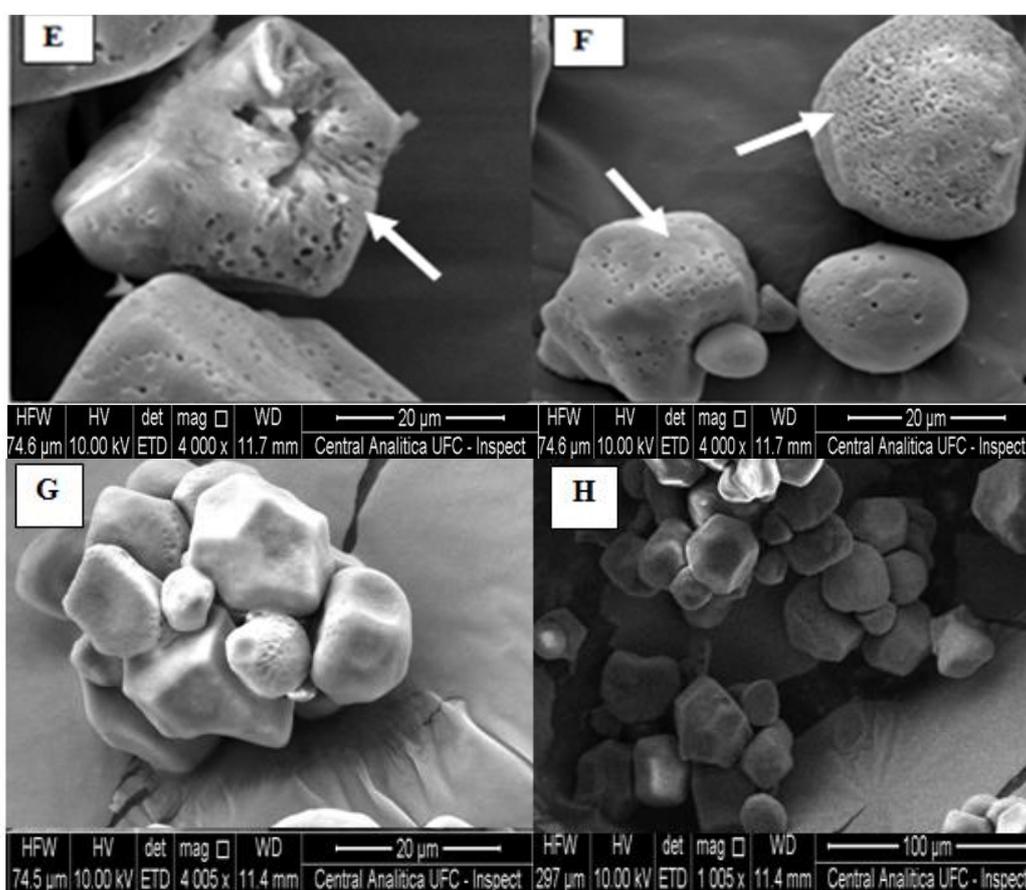
A ação de amilases produzidas por *Bacillus subtilis* produz a degradação em grânulos de fécula de mandioca, sendo visível através de pontuações e rugosidades (CEREDA,1973). Pode-se observar na Figura 10 (C e D) que as amostras naturais apresentaram superfície lisa e formato regular enquanto que nas amostras fermentadas (Figura 10 A e B) são visíveis deformações, rugosidade e corrosão da superfície. Tais alterações na estrutura do grânulo são ocasionadas pela ação de ácidos e enzimas produzidas pela microflora presente no meio de fermentação. Estas modificações podem levar a alterações no comportamento reológico das pastas e na interação com outros compostos por interferir na interação com água.

Figura 10 - Micrografias das estruturas das amostras. Amidos de mandioca fermentados: [A] Detalhe da degradação dos granulo e [B] Grânulo com perfurações, em detalhe o hilum. Amido de mandioca “in natura”: [C] e [D].



No amido de mandioca a fragmentação observada no grânulo *in natura* pode ser causada pelo método de extração da matéria-prima. Segundo Pang et al. (2007), os íons de hidrogênio atacam primeiramente o interior (hilum) e depois o exterior em grânulos tipo C (amido de mandioca). Conforme demonstrado na Figura 11 (E), no amido de milho (padrão Tipo B) a região interna foi a mais afetada pela ação dos compostos gerados durante a fermentação. Isso pode ser justificado em razão desta área apresentar-se em condição menos organizada (amorfa) quando comparada a outras que compõem o grânulo.

Figura 11 - Micrografias das estruturas das amostras. Amido de milho fermentado: [E] e [F] Com detalhe do aumento dos poros na superfície. Amido de milho “in natura” [G] e



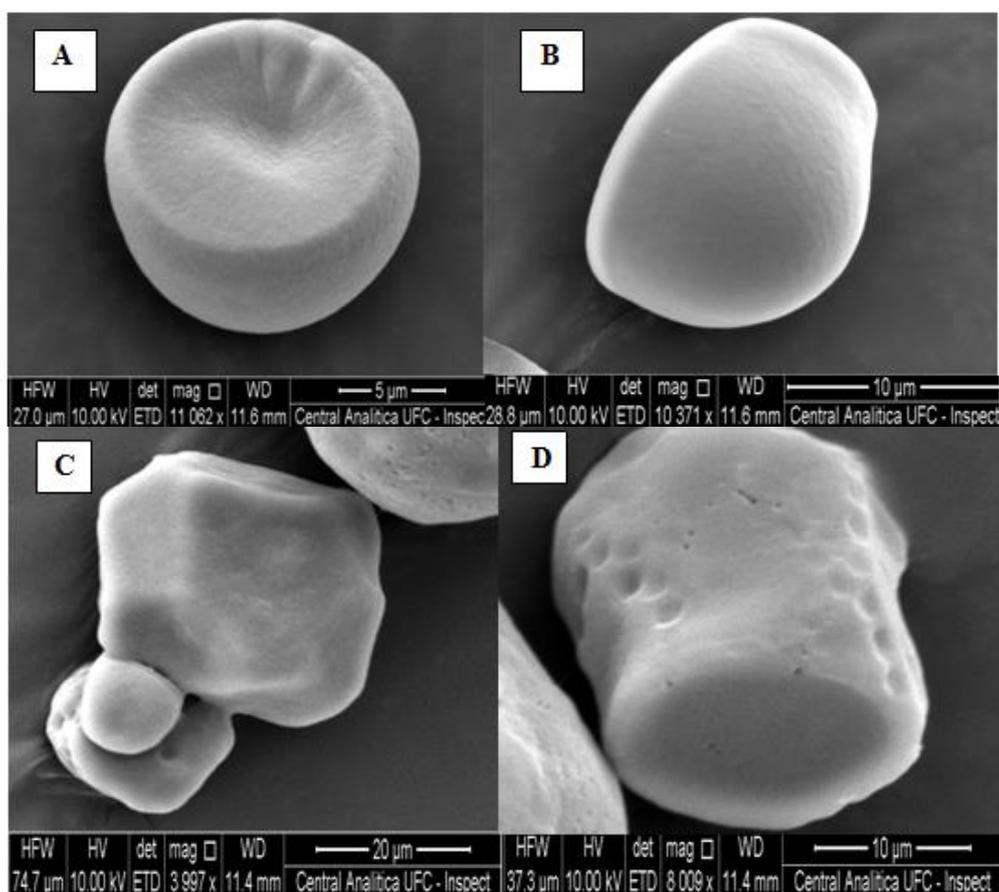
Fonte: Autora

Esses autores mencionam ainda que esse o amido com padrão Tipo C é mais resistente à hidrólise em relação aos amidos do tipo B. Ao comparar as imagens dos amidos de milho e mandioca (Figura 10 A/B e Figura 11 E/F), percebe-se que a formação

de poros foi mais homogênea e em maior proporção nas amostras de amido de milho, que apresenta, segundo os padrões de Zobel (1964), um padrão tipo A.

As variações naturais de forma e constituição entre os grânulos e provavelmente dos microrganismos que se desenvolvem durante a fermentação de ambos podem influenciar nas diferentes modificações morfológicas promovidas durante a fermentação, sendo ainda necessárias pesquisas que possam relacionar esses fatores, principalmente com relação à fermentação de amidos de cereais.

Figura 12 - Variação de tamanho e formato dos grânulos. Amido de mandioca “in natura”: [A] e [B].; Amido de milho “in natura”: [C] e [D]



Fonte: Autora

Existem limitações da análise de amido em microscopia eletrônica como a irregularidade e diversidade das formas dentro de uma mesma amostra e a dificuldade na distribuição do tamanho (LEONEL, 2007). Sendo assim, essa determinação é pouco precisa. Com maior detalhe, os tamanhos dos grânulos das amostras são observados na

Figura 12. O tamanho do grânulo é uma determinação importante, pois pode influenciar nas propriedades, como a retrogradação, além de direcionar a aplicação correta do amido.

A espécie, o estágio de desenvolvimento da planta e a forma de tuberização são fatores que condicionam o tamanho dos diferentes tipos de amido (LEONEL, 2007; SINGH et al., 2003). Segundo Cereda (2001) a morfologia dos grânulos de mandioca é diferente do amido de milho, porém apresentam diâmetros semelhantes. No presente trabalho, as amostras de mandioca demonstraram formato oval, circular e alguns ângulos na superfície (Figura 10 e Figura 12 A/B). Já as amostras de amido de milho exibiram polimorfismo (Figura 11 e Figura 12 C/D).

Para os amidos de mandioca os tamanhos dos grânulos variaram de 5 μm a 10 μm , aproximadamente. E o amido de milho permaneceu na faixa média de 10 μm . Segundo Alexandrino (2006), os grânulos de amido de milho possuem tamanho variando de 5 μm a 25 μm , correspondendo ao valor médio encontrado neste trabalho. Silva et al. (2012), analisando variedades de mandioca encontraram valores entre 2 μm e 30 μm , corroborando o valor médio encontrado para esse tipo de amido.

5.3.8 Volume específico dos biscoitos

O volume específico do biscoito sem expansão é 1 mL.g^{-1} . Para o amido de milho fermentado o índice de expansão foi de $2,13 \pm 0,34 \text{ mL.g}^{-1}$ e para o amido de mandioca fermentado foi $5,60 \pm 0,28 \text{ mL.g}^{-1}$. Nunes e Cereda (1994) classificam o Índice de Expansão de biscoitos como pequeno quando $< 5,0 \text{ mL.g}^{-1}$; médio = 5,0 a 10,0 mL.g^{-1} ; grande quando $> 10,0 \text{ mL.g}^{-1}$. Dentro dessa classificação os biscoitos de mandioca alcançaram médio índice de expansão enquanto que os biscoitos de milho obtiveram pequeno índice (Figura 13).

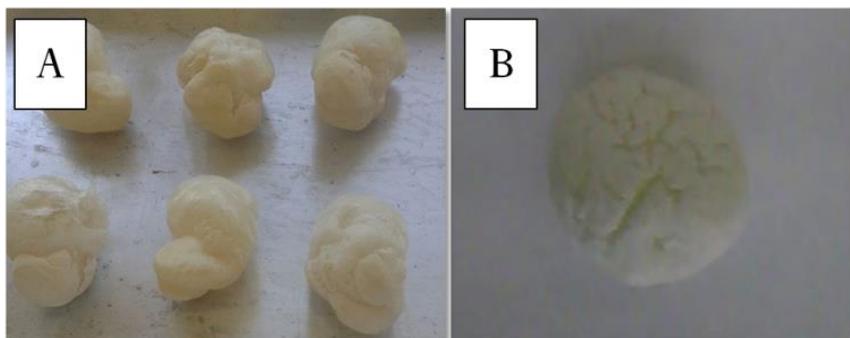
Dias et al. (2007), encontraram variação de 1,73 a 2,19 mL.g^{-1} para biscoitos de amido de milho fermentados até 50 dias e oxidados ao sol e 3,63 a 7,22 mL.g^{-1} para amido de mandioca fermentado e oxidado nas mesmas condições. Tais valores aproximam-se dos obtidos no presente trabalho.

Diversos fatores podem alterar a qualidade e a característica de expansão final do biscoito, dentre eles a quantidade de radiação, a flora microbiana que se desenvolve durante a fermentação e as condições do processo fermentativo (NUNES, 1999; DIAS et al., 2007; Marcon, 2004). Além disso, são reações importantes para a composição do

biscoito a gelatinização e evaporação da água. Quando aquecidos na presença desse solvente, as regiões amorfas passam do estado vítreo para um estado “borrachoso” (WHISTLER E BEMILLER, 1997; HOSENEY, 1996).

Segundo Silva et al. (2006), amostras com expansão elevada (acima de 7,5 mL/g) são ideais para produção de pão de queijo. E de acordo com Ferreira et al. (2009), biscoitos com expansão muito alta ou muito baixa não são adequados pois resultam em produtos com tamanho pequeno ou peso elevado.

Figura 13 - [A] Biscoitos processados com amido de mandioca fermentados [B] Biscoitos processados com amido de milho fermentados



6 CONCLUSÕES

O tratamento aplicado não é indicado para promover alterações significativas no índice de cristalinidade e expansão das amostras. A fermentação natural prolongada, nas condições avaliadas, é ideal para produção de amidos de milho e mandioca com maior porosidade, mais solúveis, no caso do amido de milho, e produção de pastas menos viscosas com maior temperatura de gelatinização e ausência de retrogradação. Assim, os produtos que utilizam estas matérias primas devem requerer sistemas em condições térmicas superiores.

REFERÊNCIAS

- AACC - AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods**. 10. ed., Saint Paul: AACC, 2000.
- ALVES, J. S. **Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ALVARADO, P. M.; GROSMÁIREA, L.; DUFOURA, D.; TOROA, A. G.; SANCHEZD, T.; CALLED, F.; SANTANDERE, M. A. M.; CEBALLOSD, H.; DELARBREA, J. L.; TRANA, T. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p.1137– 1146, 2013.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC international**. 17. ed., Washington, 2002.
- ARAÚJO, W. M. C.; MONTEBELLO, N. P.; BOTELHO, R. B. A. (org). **Alquimia dos alimentos**. Brasília: Senac, Série Alimentos e Bebidas, v. 2. 2009
- ASCHERI, D.P.R.; VILELA, E.R. Alterações do polvilho da mandioca pela fermentação, no fabrico de biscoitos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília. V.30, n.2, p.269-279. 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS (ABIA). **Compêndio da legislação de alimentos: atos do Ministério da Saúde**. São Paulo, 2000. não paginado.
- AVANCINI, S. R. P. **Caracterização Química, Microbiológica e Toxicológica da água da fermentação do Amido de Mandioca**. 2007. 104f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.
- BELLO-PÉREZ L;A; MONTEALVO M.G.M; ACEVEDO E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: Lajolo F.M; Menezes E.W. **Carboidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo, Edusp, 2006. 646p.

BEMILLER, J. N., WHINSTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, New York, p. 248, 2009

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. 2008. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (polvilho azedo). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 4, p. 429-435, 2001.

BIAZOTTO, L. M. **Utilização das águas da fermentação do polvilho azedo na elaboração de uma nova bebida**. 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v.145, p. 98-109, 1992.

BJÖRCK, I., GRANFELDT, Y., LILJEBERG, H., TOVAR, J., ASP, N.G. Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates. **American Journal of Clinical Nutrition**.v. 59, p.699-705, 1994.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC n 263, 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de setembro 2005.

CEPEA-CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA-ESALQ/USP. **Produção de fécula fica estagnada e margem diminui em 2012**. Piracicaba, 2013. Disponível em <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_CensoFecula2013.pdf> Acesso em 17 nov. 2014

CEREDA, M. P. **Alguns aspectos sobre a fermentação da fécula de mandioca**. Botucatu, 1973. 89 p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1973.

CEREDA, M.P. Propriedades Gerais do amido. In _____ **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 13-204p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo, Fundação Cargill, p. 221 (Serie: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas, v.1), 2001

CHE, L. M.; Li, D.; Wang, L. J.; Chen, X. D.; Mao, Z. H. Micronization and hydrophobic modification of cassava starch. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n.3, p. 527-536, 2007.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: a X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 4, p. 277-284, 1998.

CRAIG, S. A. S.; MANINGAT, C. C.; SEIB, P. A.; HOSENEY, R. C.; Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, v. 66, n.3, p. 173-182, 1989.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n.2, p.388-397, 2011.

DEMIATE, I.M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.42, p.149-158, 2000.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado**. 2001. 149 F. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos,

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 794-799, 2007.

DONALD, A.M., WAIGH, T.A., JENKINS, P.J., GIDLEY, M.J., DEBET, M., SMITH, A. Internal structure of starch granules revealed by scattering studies. In: Frazier, P.J., Donald, A.M., Richmond, P. (Eds.), **Starch: Structure and Functionality**, **The Royal Society of Chemistry**, p. 172–179, 1997.

ELFSTRAND, L., FRIGARD, T., ANDERSSON, R., ELIASSON, A.C., JONSSON, M., RESLOW, M., WAHLGREN, M. Recrystallisation behavior of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, n. 57, p. 389–400, 2004.

ELIASSON, A.C. **Starch in food - Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

FERREIRA, S. M. R.; LUPARELLI, P. C.; SCHIEFERDECKER, M. E. M.; VILELA, R. M. Cookies sem glúten a partir da farinha de sorgo. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 59, n. 4, p. 433-440, 2009.

FERRINI, L. M. K. **Efeito da modificação ácido-metanólica nas características estruturais e físico químicas de amidos de milho e mandioca**. 2006. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista — Júlio de Mesquita Filho, 2006.

FRANCISCO JUNIOR, W.E. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Química Nova na Escola**, n. 29, p. 8-13, 2008.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades do Amido**. In: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Propriedades Gerais do Amido.

Campinas: Fundação Cargill, v. 1, 2001. 224p.

FRANCISCO JR., W.E. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. **Química Nova na Escola**, n. 29, p. 8-13, 2008.

FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D.Q. Caracterização do grânulo de amido de bananas (Musa AAA-Nanicão e Musa AAB-Terra). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 25, p.217-222, 2005.

FUJITA, S.; YAMAMOTO, H.; SUGIMOTO, Y.; MORITA, N.; YAMAMORI, M. Thermal and crystalline properties of waxy wheat (*Triticum aestivum L*) starch. **Journal of Cereal Science**, v. 27, p. 1-5, 1998.

GARCIA, A. C. D., LEONEL, M. ; Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciências agrotécnicas**, v. 29, n. 3, p. 629-634, 2005.

GOMES, A. M. M. ; SILVA, P. L. ; SOARES, S. A. ; SILVA, C. M. ; GALLAO, M. I.; GERMANI, R.; RICARDO, N. M P S. Isolation and physico- chemical and rheological characterization of the Brazilian jalap starch (*Operculina tuberosa* Meisn). **Carbohydrate Polymers**,v. 1, n. 77, p. 885-890, 2009.

GOMES, A. M. M. **Efeitos dos annealing nas propriedades físico-químicas e reológicas dos amidos de mandioca in natura e fermentado**. 2008. 117p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

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**, v. 44, p. 471-475, 1992.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001

HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V

starches. **Journal of Cereal Science**, v.23, p.153-162, 1996.

HOSENEY, R.C. **Principles of Cereal Science and Technology**. St. Paul, Minnesota, USA : AACC, 1996. 19p.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Fundação do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro, v.26 n.3 p.1-86, 2013.

IONASHIRO, M. GIOLITO: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82p.

KUAKPETOON, D; WANG, Y-J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.

LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. S. Propriedades Físico-Químicas e Tecnológicas dos Polvilhos Azedos de Três Cultivares de Mandioca. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, n. 4, p. 631-640, 2011.

LAMO, P. R; MENEZES, T. J. B. Bioconversão das águas residuais do processamento da mandioca para a produção de biomassa. **Coletânea do ITAL**, v.10, p.1-14. 1975.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO B.M.; BARBA L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybridmaize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71-79, 2005.

LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of starch granule. I Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n.6, p.534-544, 1959

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes

botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.

LEONEL, M.; CEREDA, M.P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

LEONEL, M.; GARCIA, A. C. D. B.; REIS, M. M. Caracterização físico-química e microscópica de amidos de batata-doce, biri, mandioca e taioba e propriedades de expansão após modificação fotoquímica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, n. 2, p. 129-137, 2004.

LIU, Q. Understanding starches and their role in foods. In: CUI, S.W. (ed). **Food carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Application**. New York: CRC Press, p. 309-355, 2005.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 219- 226, abr./jun., 2003.

MACHADO, A.V.; PEREIRA, J. Efeito do escaldamento nas propriedades tecnológicas e reológicas da massa e do pão de queijo. **Ciência e Agrotecnologia**, v.34, p. 421-427, 2010.

MANDARINO, J. M. G. **Componentes do trigo: características físico-químicas, funcionais e tecnológicas**. Londrina: Embrapa, 1994. 36 p

MARCON, M. J. A. **Efeito do processo fermentativo pelo método tradicional e com adição de glicose, sobre a qualidade do polvilho azedo**. 2004. 150f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009.187 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

MARCON, M. J. A.; VIEIRA, M. A.; SANTOS, K.; DE SIMAS, K. N.; AMBONI, R. D. M. C.; AMANTE, E. R. The effect of fermentation on cassava starch microstructure. **Journal of Food Process Engineering**, v. 29, p. 362 – 372, 2006.

MATSUGUMA, S. L. **Caracterização do amido de mandioquinha-salsa (Arracacia**

xanthorrhiza) nativo e modificado por oxidação. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MIAMBI, E.; GUYOT, J.P.; AMPE, F. Identification, isolation and quantification of representative bacteria from fermented cassava dough using an integrated approach of culture-dependent and culture-independent methods. **International Journal of Microbiology**, v.82, n.2, p.111-120, 2003.

MUCCILLO, ROBERTA C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas.** 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

NAVARRO, A.S.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Modelling of rheological behaviour in starch-lipid systems. **Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technolog**, v. 29, n. 7, p. 632 –639, 1996.

NAKAMURA, I.M. **Contribuição ao estudo da fécula de mandioca fermentada.** 1975. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade de Campinas, Campinas, 1975.

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semiárido baiano. **Alimentos e nutrição**, v.20, n.1, p. 129-134, 2009.

NUNES, O. L. G. S.; 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.

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz).** 2001. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

OLIVEIRA-FILHO, J. H., F.; MANCINI, A. C. Aditivos e ingredientes e seus reflexos sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de milho. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p.78-84, 2009.

PAES, M. C. **Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho**. Sete lagoas: EMBRAPA Milho e Sorgo, 2006. (Circular técnica, 75)

PANG, J., WANG, S., YU, J., LIU, H., YU, J., & GAO, W. Comparative studies on morphological and crystalline properties of B-type and C-type starches by acid hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 105, p. 989–995, 2007.

PANTAROTO, S.; CEREDA, M.P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, Marney Pascoli (Coord). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargil, v.4, p 38-47, 2001 (Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas v.4).Cap.2.

PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R.; TEIXEIRA, L. S. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 287-293, 1999.

PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudos das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácido-modificados**. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

PLATA-OVIEDO, M. S. V. **Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca**. 1991. 135 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. 2009. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009

- RABALHO, A. A. **Isolamento de linhagens microbianas termofílicas amilolíticas, produção, caracterização e aplicação das amilases na hidrólise do amido de mandioca.** 2002. 183f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) –Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2002
- REGINATTO, V.; KURTZB, D.; MARCONC, M. J. A.; XAVIERD, J. J. M.; SCUSSELE, V. M.; AMANTE, E. R. Modificação do processo de produção de polvilho azedo visando o aumento na concentração de ácidos orgânicos na água residuária. **International Workshop - Advances in Cleaner Production.** 2,São Paulo, 2009.
- ROCHA, T. S.; CARNEIRO, A. P. A; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimento**, v. 30. n.2, p. 544-551, 2010.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n.3, p. 620-628, 2008.
- SAJILATA, M. G.; SINGHAL R. S; KULKARNI, P. R. Resistent starch – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n.1, p.1-17, 2006.
- SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 4, p. 1499-1507, 2007
- SANTOS, T. P. R. ; CABELLO, C. Estudo dos amidos modificados de mandioca com propriedades de expansão. **Revista Raízes e Amidos Tropicais.** v. 5, p. 907-912, 2009.
- SEBRAE- SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - **Informações de mercado sobre mandioca (Com foco em farinha e fécula) – Estudo de Mercado-** ESPM/SEBRAE, 2008 Disponível em:
[http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/775495A3ADC5F4DA83257405004FEEDB/\\$File/02.sumario_MANDIOCA.pdf](http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/775495A3ADC5F4DA83257405004FEEDB/$File/02.sumario_MANDIOCA.pdf). Acesso em: 07 Ago. 2014

SHARP, R. N.; SHARP, C. Q. Food applications for modified Rice starches. In: MARSHALL, W. E.; WADSWORTH, J. I. **Rice Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 405-420.

SHI, Y. C. et al. Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches. **Journal of Cereal Science**, v. 27, p. 289-299, 1998.

SHIRAI, M. A.; HAAS, A; FERREIRA, G. F.; MATSUGUMA L. S.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n.2, p. 239-247, abr./jun. 2007

SILVA, G. O. ; KONKEL, F.E. ; OLIVEIRA, S. M. R.; TAKIZAWA, F. F. ; DEMIATE, I. M. Amidos nativos e modificados: propriedades e aplicações em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 37, n. (supl.), p. 101-106, 2003.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F; PEDROSO, R. A; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; ARMENTO, S. B. S. ; DEMIATE, I. M. Características Físico-Químicas de Amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, Campinas, v. 26, n. 1, p.188-197, jan./mar. 2006.

SINGH, J.; KAUR, L.; McCARTHY, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1-22, 2007.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L; SODHI, N. S.; GILL, B .S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.

SPIER, F. **Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. 2010. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

SUFRAMA. SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS. **Potencialidades**

Regionais - Estudo de Viabilidade Econômica: Amido de mandioca. 2003. Disponível em: http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/sumario/amido.pdf .Acesso em: 25 mar. 2011

TESTER, R. F.; DEBON, S. J. J. Annealing of starch - A Review. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 27, n.1, p. 1-12. 2000.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. **Review: Starch composition fine structure and architecture.** **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

UARROTA, V. G. **Perfil metabólico primário (proteínas, amido e lipídeos) e secundário [carotenóides, antocianinas e ácidos (poli)fenólicos] de grãos de oito variedades crioulas de milho.** 2011. 182f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2011).

UTRILLA-COELLO,R.G.; HERNÁNDEZ-JAIMES,C.; CARRILLO-NAVAS,H.; GONZÁLEZ,F.; RODRÍGUEZ, E. ; BELLO-PÉREZ,L.A. ; VERNON-CARTER,E.J. ; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Acid hydrolysis of native corn starch: morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 103 , p. 596–602, 2014.

VANIER, N. L. **Armazenamento de cultivares de amido de feijão e seus efeitos na qualidade tecnológica dos grãos e nas propriedades dos amidos.** 2012. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**. V. 61, p. 80–87 2005.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists.** Saint

Paul: AACC, p.117-151. 1997

WOOTON, M.; BAMUNUARACHCHI, A. Watwe biding capacity of comercial produced native and modified starches. **Starch/Starke**, v.30, p.306-309, 1978.

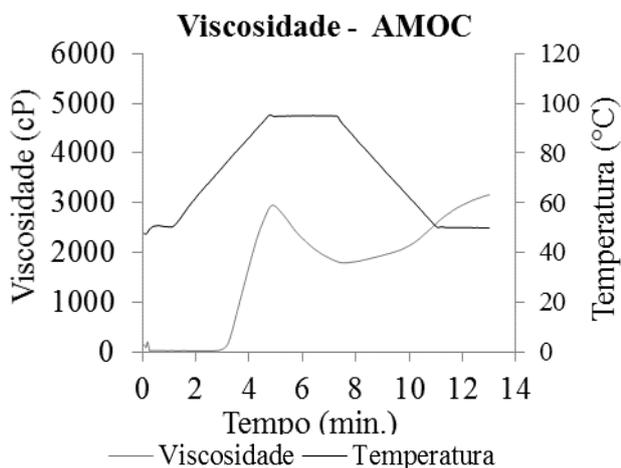
YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.27, n. 4, p.761-771, 2007.

ZHENG, G. H., SOSULSKI: F. W. Physicochemical properties of small granule starches. **AACC Annual Meeting**, San Diego, 1997.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.

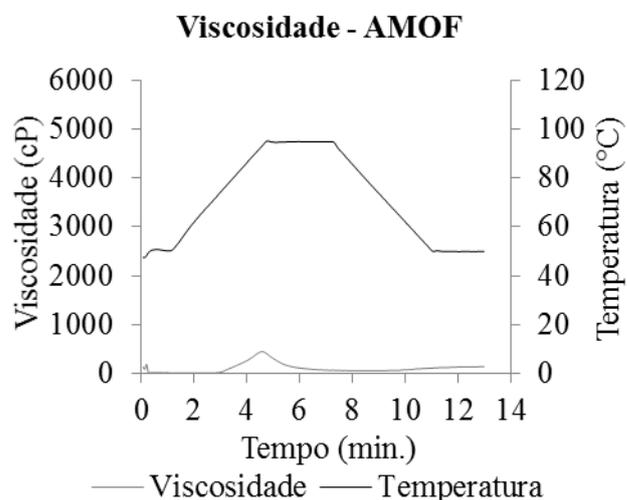
APÊNDICE A – VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM ÁGUA DEIONIZADA

Gráfico 1 - Viscoamilogramas de amido de milho *in natura*.



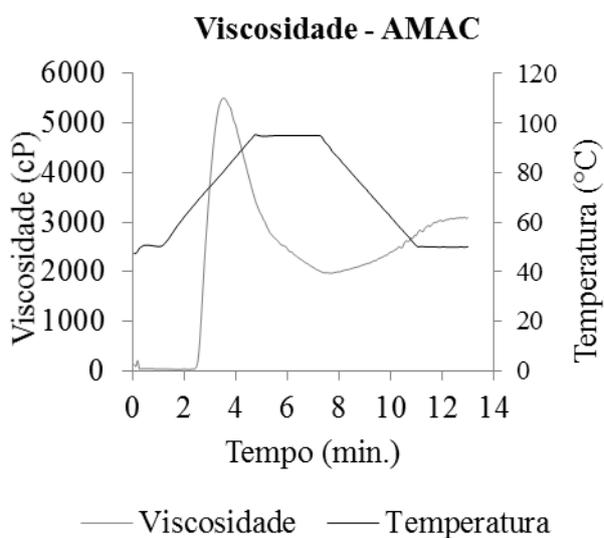
AMOC: Amido de milho *in natura*.

Gráfico 2 -Viscoamilogramas de amido de milho fermentado.



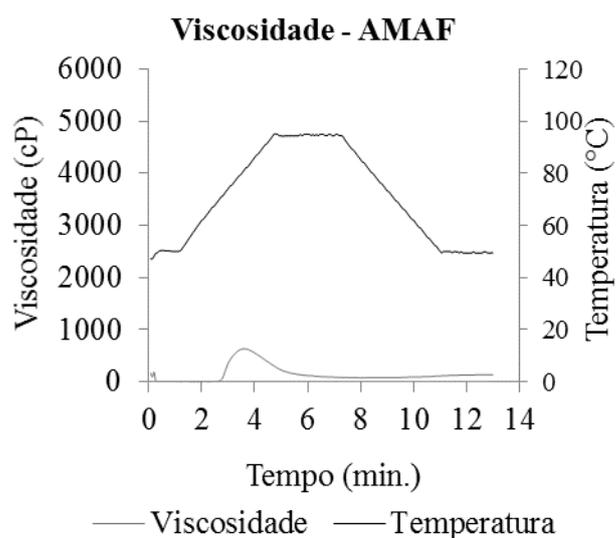
AMOF: Amido de milho fermentado

Gráfico 3 - Viscoamilogramas de amido de mandioca *in natura*.



AMAC: Amido de mandioca *in natura*.

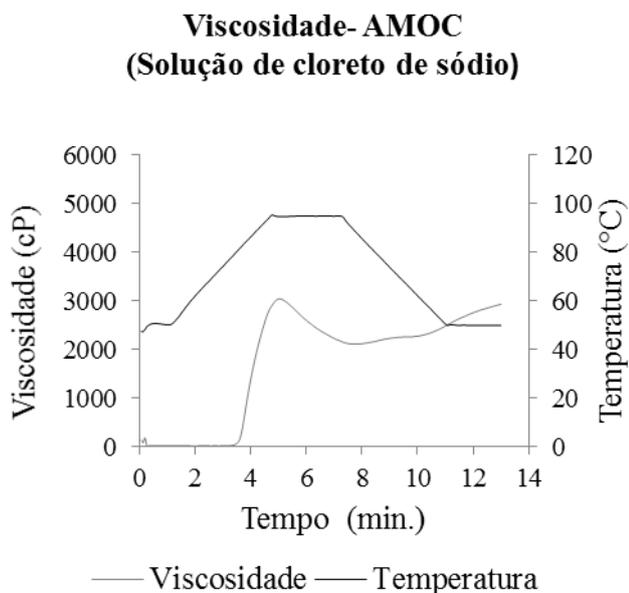
Gráfico 4 - Viscoamilogramas de amido de mandioca fermentado



AMAF: Amido de mandioca fermentado.

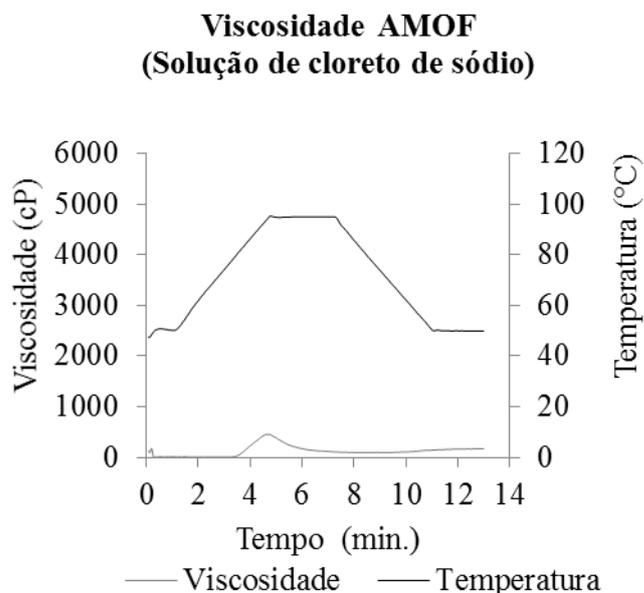
APENDICE B – VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO A 2%

Gráfico 5 - Viscoamilogramas de amido de milho *in natura* em solução de cloreto de sódio a 2%.



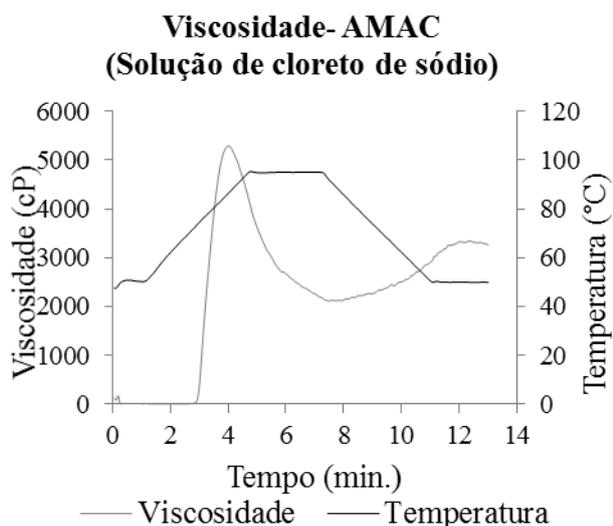
AMOC: Amido de milho *in natura*

Gráfico 6 - Viscoamilogramas de amido de milho fermentado em solução de cloreto de sódio a 2%.



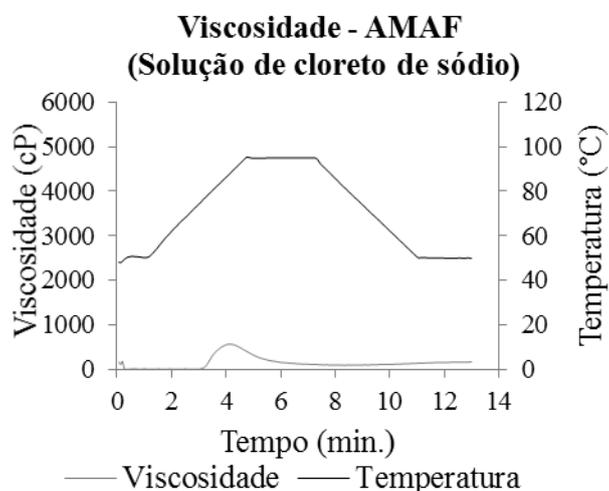
AMOF: Amido de milho fermentado.

Gráfico 7 - Viscoamilogramas de amido de mandioca *in natura* em solução de cloreto de sódio a 2%.



AMAC: Amido de mandioca *in natura*

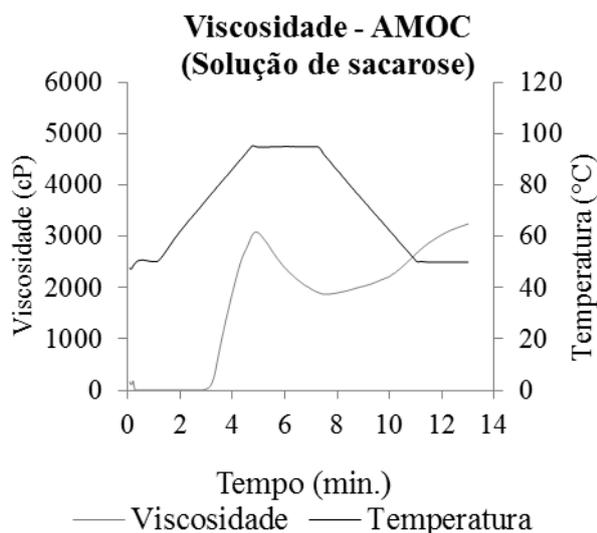
Gráfico 8 - Viscoamilogramas de amido de mandioca fermentado em solução de cloreto de sódio a 2%



AMAF: Amido de mandioca fermentado

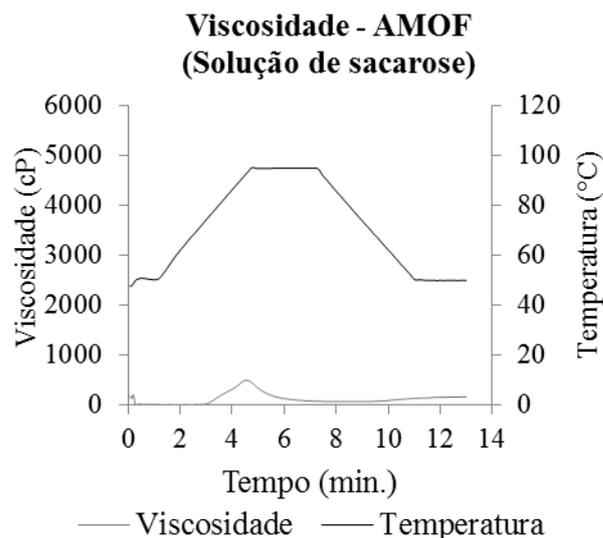
APÊNDICE C - VISCOAMILOGRAMAS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA EM SOLUÇÃO DE SACAROSE A 2%

Gráfico 9 - Viscoamilogramas de amido de milho *in natura* em solução de sacarose a 2%.



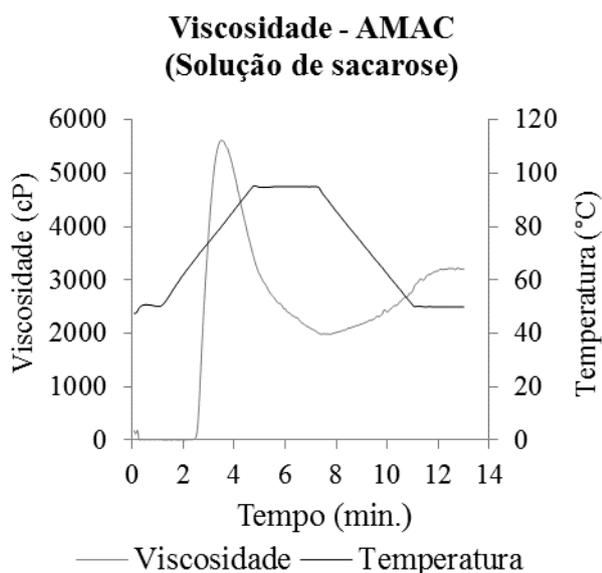
AMOC: Amido de milho *in natura*

Gráfico 10 - Viscoamilogramas de amido de milho fermentado em solução de sacarose a 2%.



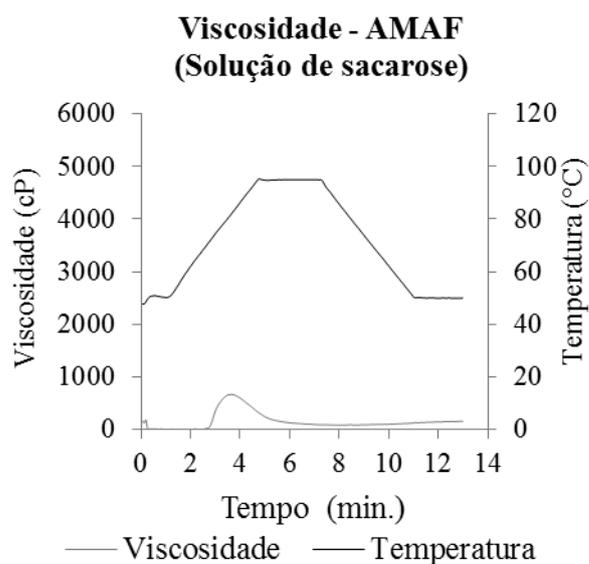
AMOF: Amido de milho fermentado

Gráfico 11 - Viscoamilogramas de amido de mandioca *in natura* em solução de sacarose a 2%.



AMAC: Amido de mandioca *in natura*.

Gráfico 12 - Viscoamilogramas de amido de mandioca fermentado em solução de sacarose a 2%.



AMAF: Amido de mandioca fermentado.