

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto Sensu*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

CÁSSIA BERLESI BRIGATTO FERREIRA

POLVILHO AZEDO: PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PRODUTOS
COMERCIAIS

PONTA GROSSA

2022

CÁSSIA BERLESI BRIGATTO FERREIRA

POLVILHO AZEDO: PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PRODUTOS
COMERCIAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito para obtenção de título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

PONTA GROSSA

2022

F383 Ferreira, Cássia Berlesi Brigatto
 Polvilho azedo: propriedades tecnológicas de produtos comerciais / Cássia
 Berlesi Brigatto Ferreira. Ponta Grossa, 2022.
 79 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de
 Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de
 Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

 1. Modificação química. 2. Reologia. 3. Ftir. 4. Fermentação natural. 5.
 Propriedades térmicas. I. Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664.2


TERMO DE APROVAÇÃO

CÁSSIA BERLESI BRIGATTO FERREIRA

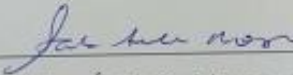
“Polvilho Azedo: propriedades tecnológicas de produtos comerciais”.

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre(a) no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

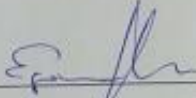
Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate - UEPG-PR – Presidente



Prof.ª. Dra. Sabrina Ávila Rodrigues – UTFPR-PR – Membro Titular Externo



Prof. Dr. Egon Schnitzler – UEPG-PR – Membro Titular Interno

Ponta Grossa, 26 de agosto de 2022.

RESUMO

O amido de mandioca se destaca por suas propriedades tecnológicas, sendo amplamente utilizado pela indústria. A partir da fermentação natural e secagem ao sol, o amido nativo adquire propriedades diferenciadas de expansão, desejáveis para a confecção de biscoitos de polvilho e pães de queijo. Outra forma de obter esse produto, com maior padronização, tem sido por meio de modificação química. Ambos os processos de produção não são regulamentados pela legislação brasileira. Portanto, o trabalho objetiva compreender propriedades tecnológicas do produto denominado comercialmente como polvilho azedo. Para isso, oito amostras de polvilho azedo comercial foram analisadas quanto ao índice de expansão, análises físico-químicas para quantificação de ácidos orgânicos, bem como a acidez total titulável, teor de amilose, avaliação da solubilidade e poder de intumescimento, sinérese, além das propriedades de pasta e propriedades térmicas. Análise morfológica, difração de Raios-X e FTIR também foram realizadas, sempre utilizando uma amostra de amido nativo para comparação. Diferenças significativas foram encontradas para expansão, composição de ácidos orgânicos, reologia. Por fim, por intermédio dos resultados obtidos, as oito amostras foram classificadas tentativamente em dois grupos: amidos modificados por oxidação e amidos fermentados com variações na intensidade e tipo de radiação expostos.

Palavras-chaves: Modificação química. Reologia. FTIR. Fermentação natural. Propriedades térmicas.

ABSTRACT

Cassava starch stands out for its technological properties and it is widely used by industry. The native starch naturally fermented and sundried reach expansion properties, desirable for biscuits and cheese bread making. Another way to produce this product, with higher standardization, is by chemical modification. Both production methods are not regulated by the Brazilian legislation. Therefore, the aim of this work is to comprehend the technological properties of the product known as "*polvilho azedo*". For this, eight commercial samples of sour cassava starch were analyzed to quantify the expansion index, organic acid content, titratable total acidity, amylose content, solubility and swelling power, syneresis and pasting and thermal properties. Morphology, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and rheology analyses were also carried out, always using a sample of native cassava starch for comparison. Significant difference was found for expansion, organic acids and rheology. Finally, through the results obtained, the eight samples were tentatively classified into two groups: modified starches obtained from oxidation process and naturally fermented starches with variations in intensity / type of radiation exposure.

Keywords: Chemical modification. Rheology. FTIR. Natural fermentation. Thermal properties.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – Lote e origem das amostras de polvilho azedo e amido nativo | 33 |
| TABELA 2 – Volume específico dos biscoitos..... | 41 |
| TABELA 3 – Parâmetros de cor dos polvilhos..... | 42 |
| TABELA 4 – Propriedades de pasta obtidas a partir das curvas RVA | 46 |
| TABELA 5 – Concentração de ácidos orgânicos % do total de ácidos dos polvilhos azedos e do amido | 48 |
| TABELA 6 – Acidez total titulável dos polvilhos azedos e do amido nativo..... | 50 |
| TABELA 7 – Concentração de amilose das amostras de polvilho..... | 57 |
| TABELA 8 – Parâmetros da lei da Potência obtidos a partir dos dados..... | 60 |
| TABELA 9 – Propriedades térmicas dos polvilhos azedos..... | 67 |
| TABELA 10 – Coeficientes de correlação de Pearson entre parâmetros selecionados | 68 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 8 |
| 2 OBJETIVOS | 10 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 10 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA | 11 |
| 3.1 AMIDO | 11 |
| 3.1.1 Composição química | 12 |
| 3.1.2 Estrutura do grânulo de amido | 13 |
| 3.1.3 Propriedades tecnológicas do amido | 16 |
| 3.1.4 Propriedades de pasta | 17 |
| 3.2 MANDIOCA | 18 |
| 3.2.1 Amido de mandioca | 19 |
| 3.3 AMIDOS MODIFICADOS | 23 |
| 3.3.1 Modificação física do amido de mandioca | 24 |
| 3.3.2 Modificação química do amido de mandioca | 26 |
| 3.3.3 Polvilho azedo | 29 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 33 |
| 4.1 MATERIAIS | 33 |
| 4.2 MÉTODOS | 33 |
| 4.2.1 Propriedade de expansão | 33 |
| 4.2.2 Cor | 34 |
| 4.2.3 Propriedade de pasta (RVA) | 34 |
| 4.2.4 Perfil de ácidos orgânicos | 34 |
| 4.2.5 Acidez total titulável (ATT) | 35 |
| 4.2.6 Morfologia dos grânulos de amido | 36 |
| 4.2.7 Sinérese | 36 |
| 4.2.8 Solubilidade e poder de intumescimento | 36 |
| 4.2.9 Teor de amilose | 37 |
| 4.2.10 Espectroscopia na região de infravermelho médio (FTIR) | 38 |
| 4.2.11 Propriedades reológicas | 38 |
| 4.2.12 Difração de raios X | 39 |
| 4.2.13 Propriedades térmicas de gelatinização | 39 |
| 4.2.14 Análise estatística | 40 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 5.1 PROPRIEDADE DE EXPANSÃO | 41 |
| 5.2 PROPRIEDADE DE PASTA (RVA) | 43 |
| 5.3 PERFIL DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL | 48 |
| 5.4 MORFOLOGIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO | 50 |
| 5.5 SINÉRESE | 54 |
| 5.6 SOLUBILIDADE E PODER DE INTUMESCIMENTO | 55 |

| | |
|--|-----------|
| 5.7 TEOR DE AMILOSE | 57 |
| 5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR) | 58 |
| 5.9 REOLOGIA..... | 59 |
| 5.9.1 Cisalhamento constante | 59 |
| 5.9.2 Reologia dinâmica | 63 |
| 5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 65 |
| 5.11 PROPRIEDADES TÉRMICAS DE GELATINIZAÇÃO | 67 |
| 5.12 CORRELAÇÃO DE PEARSON | 68 |
| 6 CONCLUSÃO | 69 |
| REFERÊNCIAS..... | 70 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de mandioca do mundo. Classificada como uma raiz tuberosa, a mandioca se caracteriza como rica em amido, sendo fonte importante de carboidratos na dieta humana. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2020), a mandioca está entre as dez culturas que mais geram valor à produção, equiparando-se ao feijão e à laranja. Além do consumo *in natura*, pode ser utilizada para obtenção de farinha e extração de amido. Apesar da alta produtividade, sua industrialização no Brasil ainda enfrenta ociosidade, com produção de 531,3 mil toneladas de fécula em 2020 (CEPEA, 2020).

A partir do amido extraído das raízes, também conhecido como fécula ou polvilho doce, pode-se obter o polvilho azedo. Esse produto tem como característica sua propriedade de expansão ao forno, adquirida por processos tradicionais de fermentação natural e secagem solar. No Brasil, se emprega largamente na indústria de panificação, principalmente para a confecção de biscoitos de polvilho e pães de queijo. Destaca-se por ser um ingrediente panificável livre de glúten. Entretanto, fatores como heterogeneidade de produção, falta de controle de processo, tempo e condições climáticas fazem as indústrias optarem por amidos modificados.

O grande problema dos amidos modificados no Brasil está na falta de legislação específica que regulamente sua produção e uso. As principais formas de se modificar os amidos são por métodos físicos ou químicos. Apesar dos métodos físicos serem ambientalmente mais corretos, suas técnicas ainda são emergentes, necessitam de equipamentos específicos e não são utilizados para produzir amido modificado de mandioca em escala industrial. As formas mais comuns de produzir amido de mandioca com características tecnológicas parecidas com o polvilho azedo tradicional são por modificação química, sendo os métodos de esterificação e oxidação os mais relatados.

Ainda que os amidos modificados quimicamente supram as necessidades da indústria e sua produção seja favorável no aspecto de maior controle operacional e produção homogênea, os reagentes necessários à sua produção podem formar subprodutos tóxicos e não há, em nosso país, uma regulamentação específica e clara que leve em conta concentração e quais produtos podem ser utilizados. Com

isso, o presente trabalho pretende investigar os polvilhos azedos disponíveis atualmente no mercado nacional e tentar entender diferenças tecnológicas entre os produtos disponíveis no mercado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar os produtos comercializados como polvilho azedo na região Sul do Brasil, a fim de compreender possíveis mudanças em seu método de produção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantar os principais processos envolvidos na produção do polvilho azedo;
- Proceder análises instrumentais com vistas à caracterização tecnológica dos amidos;
- Realizar análises físico-químicas de qualidade;
- Testar amostras de polvilho azedo na obtenção experimental de biscoitos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 AMIDO

De acordo com a legislação brasileira, o amido é definido como o “produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas” (BRASIL, 2005). Porém, o referido polissacarídeo também pode provir de outras matérias-primas, como leguminosas e frutas verdes. Destacam-se como fontes comuns de amido o milho, a batata, o trigo, o arroz e a mandioca (FOOD INGREDIENTS, 2015).

O amido é sintetizado por plantas e algas e, de acordo com suas funções biológicas, pode ser classificado em dois grupos: amido transitório e amido de reserva. O amido transitório é sintetizado diretamente pela fotossíntese, nas folhas, e degradado durante a noite para o funcionamento do metabolismo da planta. Já em tecidos não-fotossintéticos, como sementes, raízes ou tubérculos o amido é armazenado por períodos maiores e então chamado de amido de reserva. Esse último é extraído para usos industriais e consumido como alimento (PFISTER; ZEEMAN, 2016). O amido denomina-se nativo quando é retirado da planta e não passa por nenhuma alteração.

Constituinte abundante e barato, o amido representa uma fonte direta de glicose, contribuindo com 50 a 70% de energia na dieta humana. Sua forma e funcionalidade variam entre espécies botânicas, com propriedades diversas (COPELAND et al., 2009). Segundo história relatada por Mason (2009), o amido começou a ser usado pela indústria de alimentos nos Estados Unidos no final dos anos 1940 e quem liderou esse processo foram as cervejarias, indústrias de fermento em pó e de confeitaria. Além da indústria de alimentos, o amido também tem grande importância para fins não comestíveis, como na indústria têxtil, de papel, adesivos, embalagem e revestimento. O Quadro 1 apresenta algumas funções que os amidos podem desempenhar no preparo de alimentos.

QUADRO 1 – Funções do amido em sistemas alimentícios

| FUNÇÃO | APLICAÇÃO |
|--------------------------|--|
| Adesão | Alimentos empanados |
| Agente de ligação | Embutidos, temperos de <i>snacks</i> |
| Estabilizante de emulsão | Bebidas, cremes |
| Substituto de gordura | Sorvetes, molho para salada |
| Retenção de umidade | Bolos, cárneos |
| Estabilizante de espuma | <i>Marshmallows</i> |
| Formação de crosta | Frituras, petiscos |
| Gelificante | Chiclete, balas de goma |
| Espessante | Molhos, sopas |
| Expansão | Cereais, <i>snacks</i> e produtos de panificação |

Fonte: MASON, W. R. Starch Use in Foods. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. p. 745–795.

3.1.1 Composição química

O amido é um polissacarídeo constituído por duas macromoléculas principais: amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de α -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas α -(1,4), possui estrutura linear com baixo grau de ramificação por apresentar menos de 0,5% de ligações α -(1,6). Apresenta estrutura espacial helicoidal devido a ligações de hidrogênio entre os radicais hidroxila das moléculas de glicose. Essa estrutura pode aprisionar átomos de iodo, formando compostos de inclusão de cor azul intensa que podem ser usados para detecção do amido em testes colorimétricos (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Sua massa molar varia de 10^5 a 10^6 Da, correspondendo a um grau de polimerização (DP) de 1000 a 10000 unidades de glicose. Moléculas de amilose de cereais geralmente são menores do que de outras fontes, como, por exemplo, de tubérculos. A amilopectina possui cadeias de glicose ligadas por ligações α -(1,4), com 4 a 6% dessas cadeias unidas em ligações em α -(1,6), tornando-a altamente

ramificada. É um polímero muito maior, com 10^8 Da de massa molar e DP que pode exceder um milhão (COPELAND et al., 2009; DENARDIN, 2009).

Amilose e amilopectina compõem 98-99% da matéria seca dos grânulos de amido, com o restante compreendido entre pequenas quantidades de lipídios, minerais e fósforo (COPELAND et al., 2009). No geral, amidos comuns apresentam de 75 a 80% de amilopectina e de 20 a 25% de amilose (HSIEH et al., 2019). Entretanto, existem também amidos com alto grau de amilose, que reduzem a quantidade de amilopectina do grânulo a menos de 30% e os amidos cerosos, com praticamente 100% de amilopectina (COPELAND et al., 2009).

A composição de amilose e amilopectina nos grânulos afeta as propriedades físicas do amido. A amilose tem como características produzir géis mais resistentes com alta tendência a retrogradação, enquanto a amilopectina se mostra mais estável e produz filmes e géis mais fracos (PÉREZ; BERFORT, 2010).

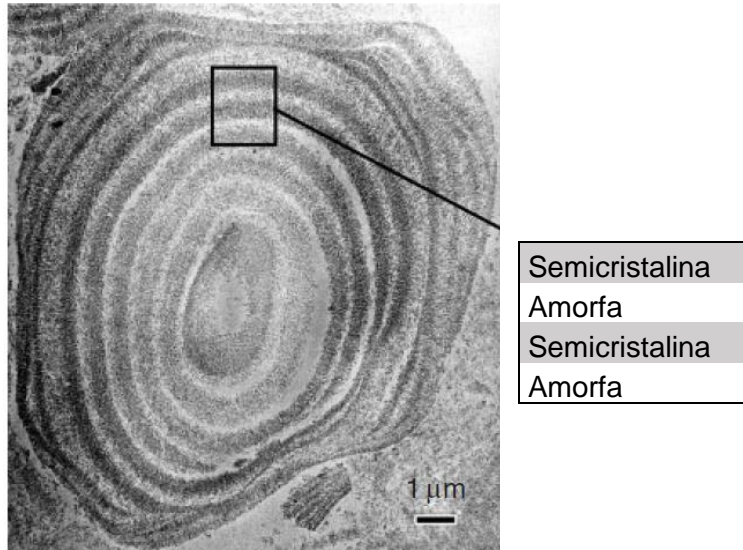
3.1.2 Estrutura do grânulo de amido

O amido nativo apresenta-se nos tecidos vegetais em unidades individuais pequenas denominadas grânulos, variando de 2 a 100 μm de diâmetro, com diferentes formas (poligonal, esférico ou lenticular), razões de amilose/amilopectina e funcionalidades de acordo com a fonte botânica (MINAKAWA; FARIA-TISCHER; MALI, 2019).

A estrutura interna do grânulo de amido nativo se compõe por anéis concêntricos conhecidos como anéis de crescimento, que podem ser semicristalinos ou amorfo (Figura 1). Um anel semicristalino é constituído, em média, por 16 blocos esféricos que alternam lamela cristalina e lamela amorfa. A lamela cristalina é uma região mais compacta e organizada, formada pela associação de cadeias de amilopectina, formando dupla-hélices. Já a lamela amorfa se forma pelos pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e possivelmente alguma amilose (Figura 2). O anel de crescimento amorfo também se divide em blocos, porém de menor tamanho, que contém amilose e, provavelmente, amilopectina menos ordenada. Como há alternância entre regiões cristalinas, formadas por amilopectina, e regiões amorfas, formadas por amilose, o grânulo caracteriza-se por possuir

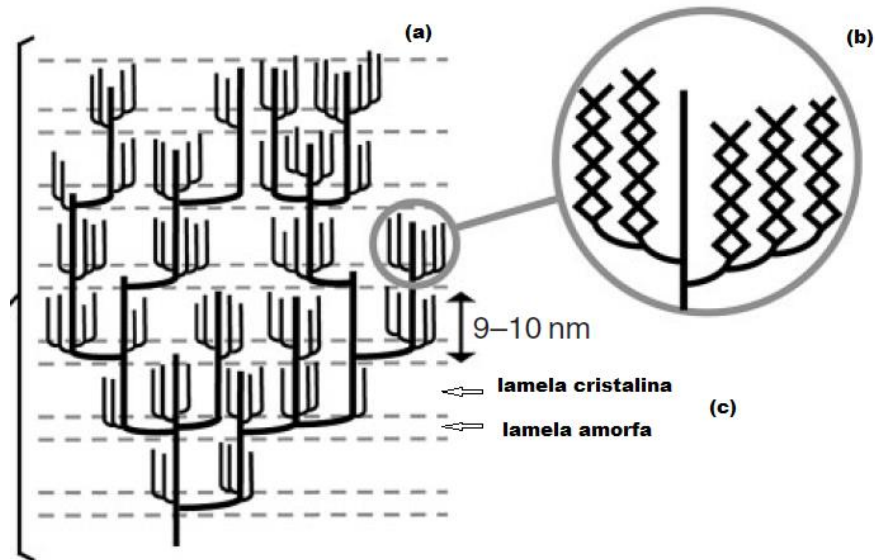
estrutura semicristalina (VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004; BULÉON; VÉRONÈSE; PUTAUX, 2007; LI; WEI, 2020).

FIGURA 1 - Representação esquemática dos anéis de crescimento que formam a estrutura do grânulo de amido



Fonte: Adaptado de: BULÉON, A.; VÉRONÈSE, D. G.; PUTAUX, J. Self-Association and Crystallization of Amylose. **Australian Journal of Chemistry**, n. 60, p. 706–718, 2007.

FIGURA 2 - Estrutura interna do grânulo de amido: (a) Representação do anel semicristalino de amilopectina. (b) detalhamento das dupla-hélices de amilopectina que compõem a lamela cristalina, (c) delimitação da lamela cristalina e da lamela amorfa (que contempla as ramificações laterais).



Fonte: Adaptado de: BULÉON, A.; VÉRONÈSE, D. G.; PUTAUX, J. Self-Association and Crystallization of Amylose. **Australian Journal of Chemistry**, n. 60, p. 706–718, 2007.

A análise utilizada para revelar a presença e características da estrutura cristalina dos grânulos de amido é a difração por raios X (HOOVER, 2001). Sabe-se que os grânulos contêm entre 15 e 45% de material cristalino, que é formado pelas duplas hélices de amilopectina. Essas regiões cristalinas podem apresentar três tipos diferentes de padrões cristalinos, A, B ou C (DENARDIN, 2009). O padrão tipo A apresenta estrutura das duplas hélices mais compacta, além de possuir moléculas de amilopectina com cadeias mais curtas. É o padrão característico de amido de cereais. O padrão tipo B apresenta estrutura mais aberta, com núcleo hidratado, sendo encontrado em tubérculos como batata e algumas frutas como banana verde. Já o padrão tipo C é um intermediário entre os padrões A e B, podendo ser encontrado em amido de leguminosas (COPELAND et al., 2009).

3.1.3 Propriedades tecnológicas do amido

Amidos são usados em diferentes aplicações industriais devido às suas propriedades funcionais, sendo a gelatinização e as propriedades de pasta as mais importantes (AI; JANE, 2015). Em contato com água fria os grânulos de amido incham ligeiramente, absorvendo água nas regiões amorfas, não alterando a ordem cristalina e, portanto, caracterizando-se como um processo reversível (DENARDIN, 2009). Entretanto, ao ser aquecido na presença de água, as ligações de hidrogênio da região amorfa do amido são rompidas pela energia térmica, permitindo a entrada de água e inchamento do grânulo. Com o aquecimento contínuo os grânulos aumentam em muitas vezes o seu volume inicial numa forma irreversível, resultando rompimento das ligações nas zonas cristalinas, com perda da organização estrutural. Esse fenômeno se denomina gelatinização e causa perda de opacidade e aumento da viscosidade da suspensão, formando uma pasta (MASON, 2009; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A temperatura na qual a birrefringência desaparece corresponde à temperatura de gelatinização e na maioria dos amidos ocorre entre 60 e 80°C (COPELAND et al., 2009). Ao atingir essa temperatura, o amido também atingirá um valor máximo de viscosidade, que poderá diminuir caso haja agitação intensa da pasta, que desintegrará os grânulos inchados de amido (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

O gel é formado com o resfriamento da pasta e as interações moleculares que ocorrem a partir disso são chamadas de retrogradação (SINGH et al., 2003). Com a redução da temperatura, há uma reaproximação das moléculas, que vão perdendo energia e aumentando a força das ligações de hidrogênio intermoleculares. Com isso, há formação de áreas cristalinas e expulsão de água existente entre as moléculas, fenômeno chamado de sinérese (DENARDIN, 2009). Entretanto, a cinética de retrogradação da amilose e da amilopectina são diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, reassociando-se por meio de ligações de hidrogênio com moléculas adjacentes, formando uma rede que resulta em géis mais firmes. Em contrapartida, a amilopectina retrograda numa taxa muito menor e não forma redes, resultando em géis mais macios. Em alimentos processados, a retrogradação da amilose tem importância em propriedades relacionadas a

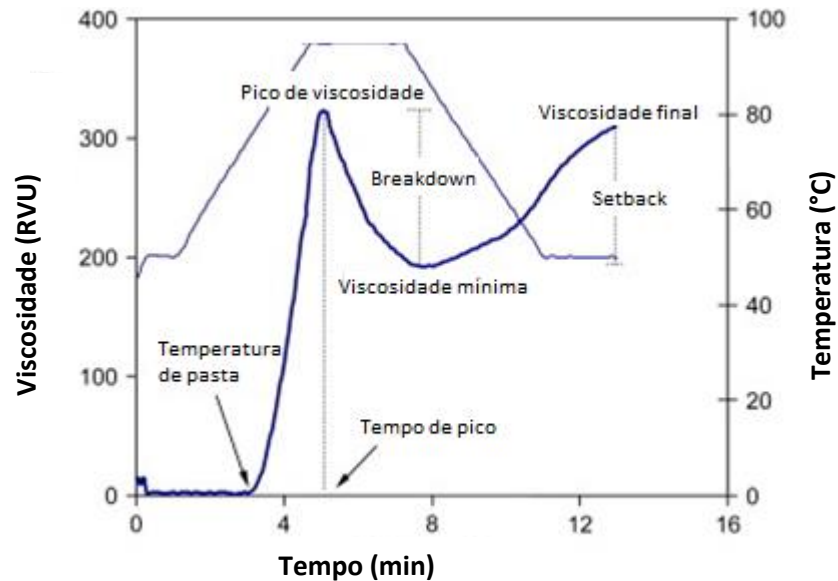
viscosidade, capacidade de absorção de água e digestibilidade; em bolos e pães a retrogradação da amilopectina se associa ao indesejável endurecimento/envelhecimento do produto (COPELAND et al., 2009).

3.1.4 Propriedades de pasta

A determinação do perfil de viscosidade de suspensões de amido é realizada para verificar seu comportamento sob diferentes condições de temperatura e variações de pH. Há uma alteração de viscosidade das pastas de amido quando aquecidas e resfriadas devido às mudanças que ocorrem nos grânulos durante a gelatinização e retrogradação. O equipamento utilizado para medir essas mudanças é o Analisador Rápido de Viscosidade, em inglês *Rapid Visco-Analyzer* (RVA). As propriedades de pasta geradas por ele são: viscosidade máxima (viscosidade de pico), viscosidade mínima, quebra ou *breakdown*, viscosidade final, tendência a retrogradação ou *setback*, tempo de duração do primeiro pico e temperatura de pasta, que fornecem informações sobre a capacidade de gelificação, grau de deformação e poder de inchamento do amido (RYU; NEUMANN; WALKER, 1993). A Figura 3 mostra um viscoamilograma, ou seja, o perfil RVA típico de gelatinização do amido.

O equipamento simula o que acontece com a suspensão de amido durante o processamento do alimento. Com o aumento da temperatura, há o inchamento dos grânulos e conseqüente aumento da viscosidade. O pico de viscosidade acontece durante o empastamento, quando a maioria dos grânulos estão totalmente inchados e intactos. Em seguida, ocorre a diminuição dessa viscosidade até a viscosidade mínima, devido a ruptura dos grânulos. Por fim, durante o resfriamento, há um aumento novamente da viscosidade devido a reassociação das moléculas de amilose e amilopectina solubilizadas, que é chamado de *setback* ou tendência a retrogradação (ALMEIDA, 2012).

FIGURA 3 - Exemplo de viscoamilograma



Fonte: Adaptado de: COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Food Hydrocolloids Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.

Essa análise é usada para relacionar funcionalidade e propriedades estruturais de amidos e farinhas de fontes diferentes, que não seriam detectadas por análises químicas convencionais (COPELAND et al., 2009).

3.2 MANDIOCA

Originária da América do Sul, a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é considerada uma das culturas mais antigas da agricultura. Botanicamente, é conhecida como um arbusto perene, que atinge estaturas variáveis, de 1 a 5 metros, cultivada em áreas tropicais. Constitui-se como uma fonte básica de alimento para mais de 800 milhões de pessoas ao redor do mundo devido a sua facilidade de cultivo, que se torna interessante inclusive para pequenos produtores. A planta é altamente tolerante a solos ácidos e pode ser cultivada em solos pobres e em regiões com pouca chuva (FAO, 2013). Sua composição inclui basicamente água e carboidratos, sendo o amido o principal constituinte (Quadro 2).

Segundo dados mais recentes divulgados pela FAO (2017) sobre a produção mundial de mandioca, o Brasil ocupa a terceira posição do *ranking*, perdendo para Nigéria e Tailândia. No referido ano a produção nacional atingiu 20,6 milhões de toneladas, em contraste com a produção de 55 milhões de toneladas da Nigéria. Em 2021 o Brasil exportou cerca de 196 toneladas de raízes (frescas, refrigeradas, congeladas ou secas), sendo os Estados Unidos, Portugal e Uruguai os principais destinos, com faturamento total de cerca de 195 mil dólares (EMBRAPA, 2021). Isso evidencia um consumo voltado para o mercado interno, com pouca expressão no comércio internacional.

Com relação a produção nacional destacam-se os estados do Pará (3,8 milhões de toneladas), Paraná (3,4 milhões de toneladas) e São Paulo (1,5 milhões de toneladas) (EMBRAPA, 2021). As regiões Norte e Nordeste se concentram na produção de farinha, gomas e tapioca, provenientes de agricultura e mão de obra familiar. Já a região Sudeste, mesmo tendo uma participação menor no volume de produção se destaca pelos órgãos de pesquisa e parques industriais, principalmente de fécula e amidos modificados quimicamente, além de concentrar parcela do mercado de farinha de mandioca (GROXKO, 2020).

QUADRO 2 – Composição centesimal das raízes de mandioca

| Componente | Valor em g por 100 g |
|-------------------|-----------------------------|
| Umidade | 65,4 |
| Carboidrato total | 32,6 |
| Proteína | 0,98 |
| Lipídio | 0,22 |
| Fibra alimentar | 2,09 |
| Cinzas | 0,84 |

Fonte: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA). **Universidade de São Paulo (USP)**. Food Research Center (FoRC). Versão 7.1. São Paulo, 2020. Acesso em: 22 fev 2021. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tbca>.

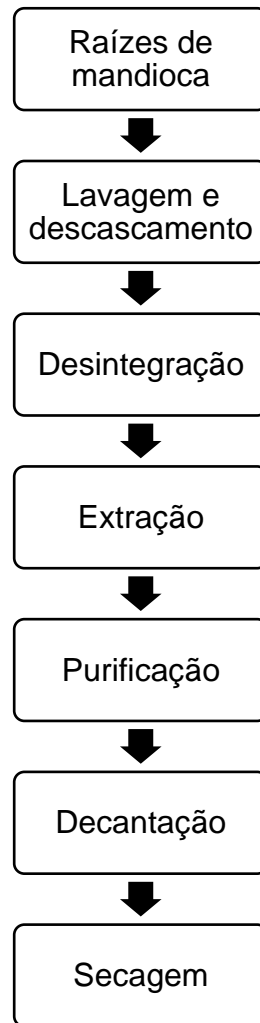
3.2.1 Amido de mandioca

Também conhecido como fécula, é o “produto amiláceo extraído das raízes de mandioca, não fermentada, obtida por decantação, centrifugação ou outros

processos tecnológicos adequados” (BRASIL, 2005). Caracteriza-se como um pó branco, sem cheiro e como um dos principais produtos derivados da mandioca devido a possibilidade de agregação de valor e exportação. É utilizado pela indústria de alimentos como espessante na produção de sopas e molhos, além de usos na panificação e frigoríficos. Também serve de insumo para indústrias não alimentícias para a fabricação de papel, cola e adesivos (COÊLHO, 2019).

Devido a composição da mandioca, o amido apresenta baixas concentrações de lipídios, proteínas e cinzas. Por isso o processo de extração é mais simples em comparação com o milho, por exemplo, pois não há necessidade de macerar as raízes nem utilizar agentes branqueadores. Conseqüentemente o amido extraído é de cor branca pura, sem odor de cereal devido à baixa presença de lipídios (<0,1%) (MOORTHY; SAJEEV; ANISH, 2018). O fluxograma de beneficiamento da mandioca para obtenção do amido é representado na Figura 4.

FIGURA 4 - Fluxograma de obtenção da fécula de mandioca



Fonte: A autora.

A produção começa pela lavagem e descascamento das raízes, que deve se iniciar o mais rápido possível após a colheita devido à elevada perecibilidade. Essa etapa pode ser realizada manualmente em feclarias de pequeno porte ou utilizando um equipamento chamado lavador-descascador, que retira as cascas por atrito. Na sequência ocorre a desintegração da mandioca feita em raladores no processo artesanal ou em equipamentos chamados cevadeiras. O objetivo dessa etapa é romper os tecidos e liberar os grânulos de amido. Então a raiz desintegrada é lavada para extrair o amido e separá-lo da massa fibrosa, obtendo o chamado “leite” de amido. Essa suspensão de amido precisa ser purificada pois carrega impurezas como microfibras, lipídeos e proteínas. Esse processo é feito em centrífugas ou hidro ciclones em feclarias mais modernas, que também concentra o amido. Em

fecularias pequenas e tradicionais a suspensão é depositada em canais de sedimentação até que o sobrenadante se apresente límpido. Nesse caso há a necessidade de remoção do sobrenadante para seguir para o processo de secagem. A última etapa é a secagem que pode ser ao sol, espalhando o amido em jiraus de madeira na forma mais tradicional ou utilizando secadores pneumáticos (POLA JÚNIOR, 2013). O teor máximo de umidade definido para amido de mandioca é de 18% (BRASIL, 2005).

O rendimento médio de extração de amido a partir das raízes é de 26%, devendo a fécula tipo 1 conter no mínimo 84% de amido segundo o regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados das raízes de mandioca (FELIPE, 2019; BRASIL, 2005).

Com relação a produção, em 2020 o Brasil produziu 531,3 mil toneladas de fécula de mandioca (CEPEA, 2020). Para Felipe (2019), com a capacidade industrial instalada seria possível produzir 1,5 milhão de toneladas, entretanto não há abastecimento suficiente para as empresas produtoras de fécula. Ainda assim, em 2021 o Brasil exportou cerca de 41 mil toneladas de fécula, tendo como destino principal os Estados Unidos, Paraguai e África do Sul (EMBRAPA, 2021). Dentre os estados, o Paraná destaca-se por possuir o maior e mais moderno parque industrial de fécula, sendo responsável por 70% da produção nacional (GOVERNO DO PARANÁ, 2020).

Com relação a morfologia, a média de tamanho dos grânulos de amido de mandioca varia entre 10 e 18 μm e apresenta formato oval e truncado (ZHU, 2015). Em relação a cristalinidade, apesar de amidos de tuberosas comumente apresentarem padrão tipo B, o de mandioca é uma exceção, com classificação não definida, que pode variar entre A ou C (HOOVER, 2001). Seu conteúdo de amilose varia de 15,2 a 26,5% (SÁNCHEZ et al., 2009) e possui a menor faixa de temperatura de gelatinização dentre os amidos de tuberosas, entre 59 e 70°C (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Com relação as propriedades tecnológicas, o amido de mandioca apresenta maior viscosidade, melhor claridade de pasta e taxa de retrogradação mais baixa em relação a amidos de cereais (ROLLAND-SABATÉ et al., 2013). O amido de mandioca também tem sido relatado como uma boa fonte de amido resistente, que tem vários efeitos benéficos ao trato gastrointestinal. Tappiban

et al. (2020) obtiveram valores que variaram entre 0,21 e 1,06% de amido resistente em amido de mandioca proveniente de sete diferentes cultivares.

3.3 AMIDOS MODIFICADOS

Segundo o Brasil *Food Trends* (2020), os amidos modificados apareceram como ingredientes em perspectiva para 2020 para sazonalidade e prazer. Isso porque o consumidor não abre mão do prazer de se alimentar. Como boa parte dos produtos disponíveis no mercado brasileiro possuem algum tipo de redução de ingredientes, os amidos modificados atuam como agentes de textura para melhorar a percepção de algum desses alimentos. Entretanto, a modificação química desses amidos pode prejudicar o conceito de natural procurado ultimamente pelos consumidores.

Para fins de rotulagem de alimentos, a legislação brasileira considera apenas os amidos modificados quimicamente como amidos modificados. Amidos naturais ou modificados fisicamente podem ser mencionados na lista de ingredientes como “amidos”. Nenhum tipo de amido modificado é considerado aditivo, ou seja, ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento (BRASIL, 1997).

Amidos nativos têm emprego limitado em razão da sua estrutura e funcionalidade. Devido ao desenvolvimento tecnológico, o campo de aplicação de amidos é ampliado e diversas técnicas de modificação foram desenvolvidas para suprir a demanda. Amidos modificados apresentam uma ou mais das suas características originais alteradas por um tratamento e realiza-se a modificação para realçar ou inibir propriedades para aplicações específicas (ADITIVOS & INGREDIENTES, s.d.). Dentre elas: retrogradação e sinérese, baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, baixa resistência ao cisalhamento, propriedades térmicas (FAN; PICCHIONI, 2020). As modificações podem ser obtidas por métodos físicos, químicos, enzimáticos ou genéticos. Além disso, modificações combinando diferentes técnicas podem ser utilizadas para produzir amidos com aplicações específicas.

Na indústria de alimentos o amido modificado é utilizado principalmente como melhorador ou controlador de textura, umidade, aparência, consistência e estabilidade (ADITIVOS & INGREDIENTES, s.d.).

3.3.1 Modificação física do amido de mandioca

A modificação física se baseia na redução de tamanho das partículas de amido e mudanças na estrutura molecular, sendo considerada uma técnica ambientalmente correta (GUIDA; AGUIAR; CUNHA, 2021).

A moagem é um processo simples que pode modificar o amido de mandioca. No moinho de bolas os grânulos de amido sofrem força de cisalhamento combinadas com fricção e colisão entre as bolas de moagem e a parede do recipiente. Essa ação mecânica altera a morfologia e a estrutura cristalina dos grânulos, modificando suas propriedades. O grau de modificação é diretamente afetado por parâmetros operacionais, como tempo de moagem, temperatura e velocidade do rotor (GUIDA; AGUIAR; CUNHA, 2021). Liu et al. (2019) avaliaram o nível de dano de amido de mandioca submetido a modificação por moinho de bolas utilizando velocidade de rotação de 300 r/min e temperatura fixa de 30°C, variando o tempo de moagem (0, 5, 10, 20 e 30 minutos). Os danos no amido aumentaram com o aumento do tempo de moagem (1,15%, 3,66%, 11,51%, 15,37%, e 18,65%, respectivamente) e também observaram que o peso molecular diminuiu com o aumento do dano. O peso molecular afeta diretamente as propriedades físico-químicas do amido, como temperatura de gelatinização, características de viscosidade e propriedades reológicas. A moagem de bolas diminui a temperatura e a entalpia de gelatinização e aumenta o conteúdo de amilose aparente, solubilidade em água fria e transparência dos grânulos de amido de mandioca. Isso acontece por que a moagem aumenta o grau de conversão de regiões cristalinas para amorfas (HUANG; XIE; CHEN, 2008).

Outros métodos físicos e ainda emergentes vêm sendo estudados. Entre eles: campo elétrico pulsado, processos de alta pressão, irradiação gama e ultrassom. A tecnologia de campo elétrico pulsado modifica as propriedades físico-químicas do amido aplicando pulsos pequenos com campo elétrico alto, por um

tempo muito reduzido. Evitando assim o aquecimento excessivo e reações eletrolíticas indesejadas (ZHU, 2018). A força do campo magnético afeta as propriedades do amido. Chierigato et al. (2021), aplicando força menor do que 30 kV cm⁻¹ em amido de mandioca, não observaram mudanças ou degradação na morfologia do grânulo. Por outro lado, Han et al. (2012) observaram que força a partir de 40 kV cm⁻¹ começa a alterar a estrutura do amido nativo e com 50 kV cm⁻¹ o formato granular é perdido, ficando com estrutura semelhante a gel. Com relação às propriedades de pasta, com o aumento da força do campo a temperatura e a entalpia de gelatinização tendem a diminuir, além do pico de viscosidade e a quebra de viscosidade (*breakdown*). Isso por que esse tratamento reduz a estrutura cristalina do grânulo, podendo até destruí-la completamente dependendo da energia utilizada pelo campo (HAN et al., 2012).

O processamento de alta pressão (HPP), também chamado de alta pressão hidrostática (HHP) ou ultra pressão (UHP) modifica o amido induzindo sua gelatinização, mesmo não sendo uma forma de processamento térmico. Também preserva melhor a estrutura granular do amido em relação aos processos térmicos de gelatinização (STUTE et al., 1996). Porém, a quantidade de água livre disponível, pressão, temperatura, tempo e origem botânica do amido são condições para que o fenômeno ocorra. A modificação também é influenciada pelo padrão de difração de raios X do amido. Os amidos tipo A e C são os mais sensíveis a pressão, enquanto que o tipo B é o mais resistente. Amido de trigo (tipo A) é totalmente gelatinizado a 450 MPa enquanto o amido de mandioca (tipo C) necessita de 600 MPa, ambos em temperatura constante de 29 °C, por 15 minutos e 5 % de suspensão. Em contrapartida, o amido de batata (tipo B) não atinge gelatinização completa mesmo com pressão de 700 MPa (BAUER; KNORR, 2005). Entretanto algumas questões como o mecanismo, nível de extensão dos efeitos sobre a estrutura do grânulo, interações do amido modificado com outros componentes precisam ser melhores estudados para aplicação dessa tecnologia (MANIGLIA et al., 2021).

A irradiação gama pode afetar as propriedades do amido dependendo da dose, capaz de degradar ligações glicosídicas e formar moléculas menores (TEIXEIRA et al., 2018). Segundo Kanatt (2020), essas frações de menor peso molecular resultam em amidos com maior solubilidade em água e, conseqüentemente, menor poder de inchamento. Em seu trabalho, o autor verificou

que enquanto a solubilidade a 90 °C aumentou de 27,37 % do amido de mandioca nativo para 70,74 % no amido irradiado com dose de 20 kGy, houve uma redução de 68,7% no poder de inchamento a 90 °C do amido irradiado. Observou também que a irradiação forma produtos de degradação, que modificam o conteúdo de carboxilas e contribuem para a diminuição do pH.

O ultrassom utiliza ondas acústicas com altas frequências, que excedem a faixa de audição humana, transferindo energia mecânica para o amido em suspensão através de um processo chamado cavitação (MANIGLIA et al., 2021). Esse fenômeno é causado pela compressão e descompressão do sistema, induzido pelas ondas, formando microbolhas que são rapidamente colapsadas. As cadeias poliméricas sofrem uma força de cisalhamento devido a esse colapso, levando ao rompimento de ligações e formação de radicais de cadeia longa (MANCHUN et al., 2012). Apesar do potencial da tecnologia, em ser utilizada sozinha ou em combinação com outros métodos, não existem muitos estudos que avaliem o efeito de sua utilização no amido de mandioca. Monroy, Rivero e García (2018) observaram que a modificação por ultrassom não afeta a integridade dos grânulos de amido, causando apenas alterações superficiais, além de obter uma pasta com maior viscosidade.

3.3.2 Modificação química do amido de mandioca

Este tipo de modificação envolve o uso de substâncias químicas para alterar as estruturas físicas e químicas das unidades de glicose que constituem o amido, causando assim mudanças em suas propriedades tecnológicas (PALAVECINO; PENCI; RIBOTTA, 2020). Para modificar quimicamente o amido de mandioca não é necessário nenhum equipamento especial além dos que já são utilizados para modificação de outros tipos de amido. Entretanto, por apresentar grânulos com estrutura mais organizada, a penetração dos reagentes pode ser mais difícil do que em outros amidos comerciais (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009).

No tratamento químico pode ocorrer complexação simples com o reagente ou reações químicas envolvendo os grupos hidroxila da molécula de amido. Lipídios e surfactantes podem formar complexos fortes com o amido, modificando

consideravelmente suas propriedades (MOORTHY; SAJEEV; ANISH, 2018). Os ácidos graxos oleico e linoleico formam complexos entre amilose e lipídio, que determinam a textura do amido em estado sólido e alteram a temperatura de transição vítrea em alimentos extrusados. Esses ácidos graxos complexantes atuam como agentes físicos de ligação cruzada (LUK et al., 2013).

Segundo Singh et al. (2007), a modificação química pode ocorrer por derivação (esterificação, eterificação e ligações cruzadas) ou decomposição (ácida e oxidação). As propriedades químicas e funcionais a serem alcançadas dependem das condições das reações (tempo, pH, presença de catalisador), extensão da substituição química e distribuição do substituinte na molécula de amido.

A reação de esterificação se caracteriza por envolver o uso de ácidos orgânicos ou inorgânicos em pH alcalino, adicionando o grupo éster à cadeia de amido, promovendo propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas (ANTHERO et al., 2021). Ácidos láctico, málico, cítrico, acético e fórmico são geralmente utilizados na esterificação do amido (MEI et al., 2015; HEE et al., 2021). O tratamento com ácido implica na hidrólise das moléculas de amido, afetando sua estrutura molecular e conseqüentemente suas propriedades físico-químicas como temperatura de gelatinização, entalpia e tendência a retrogradação (PALAVECINO; PENCI; RIBOTTA, 2020). Com o objetivo de reduzir a flutuação na qualidade do polvilho azedo artesanal, Paes e colaboradores (2021) modificaram o amido nativo de mandioca com ácido láctico e radiação UV-C. O amido foto-modificado apresentou volume específico 2,85 vezes maior do que o amido nativo, além de apresentar menor viscosidade e maior estabilidade interna. Concluíram o trabalho com a aplicação desse amido modificado em formulação de pão de queijo, que se mostrou viável, com características físicas e sensoriais desejadas.

A eterificação melhora a claridade de pasta e viscosidade, reduz a sinérese e proporciona estabilidade ao congelamento e descongelamento do amido (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). Devido a essas características, o amido modificado por eterificação é utilizado no preparo de alimentos congelados (SCHMITZ et al., 2006). O único amido modificado por eterificação adequado para uso em alimentos é o hidroxipropilamido, que é obtido a partir da reação do amido com óxido de propileno em condições alcalinas (JYOTHI; MOORTHY; RAJASEKHARAN, 2007). Entretanto o óxido de propileno não é fabricado no Brasil e seu manuseio é de alto risco,

restringindo a produção desse tipo de amido modificado no país (SCHMITZ, 2004). Jyothi; Moorthy e Rajasekharan (2007) testaram a reação de hidroxipropilação de amido de mandioca em três meios diferentes: aquoso, aquoso com a presença de catalisador e em 2-propanol. Concluíram que o meio contendo o catalisador resultou em derivados com níveis mais elevados de substituição, além de obter pastas com maior estabilidade, alta viscosidade, baixa temperatura de gelatinização e baixa sinérese, formando géis mais firmes e elásticos do que o amido nativo.

O tratamento com ligações cruzadas tem como objetivo adicionar ligações covalentes em locais aleatórios para estabilizar e fortalecer o grânulo de amido (ACQUARONE; RAO, 2003). Como resultado o amido se torna mais resistente ao calor, ácido e forças de cisalhamento, se tornando adequado para aplicações em alimentos enlatados (JYOTHI; MOORTHY; RAJASEKHARAN, 2006). Ligação cruzada entre amido de mandioca com tri-meta-fosfato de sódio e tripolifosfato de sódio pode ser útil para aplicação em sopas devido as excelentes propriedades do gel e resistência ao cisalhamento, além de ter estabilidade ao descongelamento melhorada com a modificação (MOORTHY; SAJEEV; ANISH, 2018). A ligação cruzada é geralmente realizada por tratamento do amido com reagentes multifuncionais, sendo misturas de ácido adípico e acético, oxicloreto de fósforo, trimetafosfato de sódio, fosfato monossódico, epicloridrina, cloreto de fosforil e tripolifosfato de sódio os principais utilizados para amidos destinados a alimentação (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007).

Amidos modificados por oxidação são produzidos pela reação do amido com um agente oxidante, sob condições controladas de temperatura e pH (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010). No processo, grupos hidroxilas das moléculas de glicose do amido são oxidados em grupos carbonila e carboxila, ocorrendo despolimerização (GARRIDO; SCHNITZLER, 2014). O agente oxidante mais utilizado para produção de amido oxidado em escala industrial é o hipoclorito. Apesar de ser eficiente, esse reagente pode levar à formação de subprodutos clorados tóxicos. Outras alternativas de agentes oxidantes são bromo, periodato, permanganato, peróxido de hidrogênio e persulfato de amônio (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010). As propriedades desejadas do amido oxidado são principalmente menor viscosidade e melhor estabilidade de pasta (DIAS et al., 2011a).

A oxidação pode ser utilizada em amido fermentado de mandioca para aumentar sua capacidade de expansão. Dias et al. (2011b) observaram que polvilho azedo seco em estufa oxidado com hipoclorito de sódio atingiu volume específico maior do que o polvilho seco ao sol, em determinadas condições de processo. Esse tipo de modificação traz vantagens em relação à produção de polvilho azedo tradicional por não depender das condições climáticas para secagem ao sol, produzir produtos mais homogêneos e com maior controle de processo.

3.3.3 Polvilho azedo

O polvilho azedo é produzido a partir de fermentação natural do amido de mandioca e posterior secagem ao sol. Durante esses processos, os grânulos são modificados pela ação de enzimas e formação de ácidos orgânicos e a radiação solar contribui para a oxidação do amido. É produzido na América Latina, particularmente no Brasil, Colômbia e Paraguai, sendo um produto de fabricação empírica (DÍAZ et al., 2018). A produção no Brasil está concentrada em microrregiões dos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul (AQUINO; GERVIN; AMANTE, 2016).

O processamento segue as etapas de obtenção da fécula de mandioca (Figura 4) até a purificação, sendo então transferido para tanques de fermentação. Esse processo pode ocorrer em tanques abertos ou fechados com lona; de madeira ou alvenaria; revestidos ou não por azulejos. A quantidade de água nos tanques é o suficiente para criar uma camada de 15 a 20 cm sobre o amido. O tempo médio de fermentação pode variar de dias a meses conforme a região de produção, não havendo padronização para o estabelecimento do final da fermentação. Os critérios adotados pelos produtores variam entre aparecimento de bolhas na água, cheiro, acidez da água sobrenadante e teste prático de produção de biscoito de polvilho para avaliar sua capacidade de expansão (AQUINO; GERVIN; AMANTE, 2016).

A fermentação ocorre de forma espontânea nos tanques, podendo ser utilizado o polvilho azedo da safra anterior como inóculo para acelerar a produção. O processo fermentativo ocorre em três etapas, as quais nem sempre são bem distintas. Primeiro, microrganismos dos gêneros *Escherichia*, *Alcaligenes*,

Micrococcus, *Pseudomonas* e *Bacillus* criam um ambiente microaerófilo a partir da diminuição da concentração de oxigênio dissolvido. Em seguida, na segunda etapa, se desenvolvem os microrganismos microaerófilos, facultativos e anaeróbios restritos, que exigem maiores condições nutritivas para seu desenvolvimento e são responsáveis pelas fermentações lácticas, acéticas, propiônicas e butíricas. Por fim, na terceira etapa, são predominantes os saprófitas e contaminantes, assim como leveduras de várias espécies, responsáveis pela formação dos compostos aromáticos e gosto típico do polvilho azedo. (NUNES & CEREDA, 1994; citado por POLA JÚNIOR, 2013; DINIZ, 2006).

Aguilar et al. (2012) identificaram três etapas distintas avaliando o processo de fermentação de polvilhos azedos produzidos na Costa Rica. A etapa 1, como é caracterizada pela ação enzimática dos microrganismos para produção de açúcares fermentescíveis, não alterou o pH e a acidez total titulável. Na segunda etapa observaram diminuição do pH e aumento da acidez, devido a produção de ácidos orgânicos pelas bactérias ácido lácticas. Ao final da fermentação, na terceira etapa, observaram diminuição da carga microbiana e estabilização do pH.

Com relação aos ácidos orgânicos, Demiate et al. (1999) concluíram que do total de ácidos orgânicos produzidos pela fermentação, o láctico é o principal encontrado em amostras de polvilho azedo. Figueroa, Davila e Pourquié (1995) sugeriram que a fermentação láctica inicia por bactérias ácido lácticas heterofermentativas seguida por um processo homofermentativo. Entretanto, Ampe e colaboradores (2001) observaram que espécies de *Lactobacillus plantarum*, homofermentativas, estão presentes em todas as etapas e não apenas nas fases posteriores como se imaginava. Também constataram a presença de apenas duas espécies de *Leuconostoc*, heterofermentativa, sugerindo que esse gênero não representa um grupo dominante durante a fermentação.

Após a fermentação o amido segue para a secagem, em que atinge umidade final em torno de 14% (POLA JÚNIOR, 2013). Mais do que remover a água, essa etapa é muito importante para que o produto adquira capacidade de expansão, sua principal característica. Para isso, o amido é exposto ao sol, normalmente em jiraus de bambu, processo que demanda mão-de-obra numerosa, espaço grande e condições climáticas favoráveis. Mesmo sendo mais eficiente, a secagem artificial não resulta em produto seco com o mesmo nível de expansão, indicando que mais

do que o calor, é preciso radiação. Ao comparar a capacidade de expansão Qi et al. (2020) observaram que o amido nativo de mandioca e o amido fermentado, porém seco em estufa não apresentaram volume específico com diferença estatística. Entretanto, quando o amido fermentado foi seco ao sol, atingiu volume específico de $6,97 \text{ mL g}^{-1}$, superior ao amido seco em estufa, que apresentou volume específico de $3,71 \text{ mL g}^{-1}$. Nesse mesmo estudo, utilizando ressonância paramagnética eletrônica (RPE) os autores concluíram que o polvilho seco ao sol produz mais radicais livres, os espectros exibem uma reação de irradiação complexa e intensa, resultando na despolimerização e expansão aprimorada.

A radiação ultravioleta compreende os comprimentos de onda eletromagnéticas entre 100 e 400 nm. O Sol emite energia em praticamente todos os comprimentos de onda, com a maior parte concentrada no espectro visível. Apenas 7% da energia emitida é ultravioleta (DINIZ, 2006).

Devido à variedade de microrganismos participantes do processo fermentativo, heterogeneidade no perfil de ácidos orgânicos produzidos e diferentes condições de secagem solar, o polvilho azedo apresenta muita diferença de qualidade entre lotes e entre produções de diferentes regiões. O Quadro 3 sumariza alguns parâmetros encontrados em trabalhos para polvilhos produzidos em polvilharias de diferentes regiões do Brasil.

QUADRO 3 – Características físico-químicas de amostras de polvilho azedo produzidas em diferentes regiões do Brasil

| Amostra | Umidade (g 100 g⁻¹) | ATT (mL de NaOH 1 M 100 g⁻¹) | pH | Volume específico (mL g⁻¹) | Índice de expansão | Referência |
|---------------------------|---|--|----------------|--|-------------------------------|---|
| Santa Catarina | 11,12 a 15,06 | 1,66 a 7,05 | 3,11 a 4,82 | 6,45 a 10,93 | 1,81 a 2,54 | (AQUINO; GERVIN; AMANTE, 2016) |
| | - | - | - | 12,2 a 16,6 | - | (MAEDA; CEREDA, 2001) |
| | 16,02 a 18,41 | - | 4,05 a 4,58 | 0,09 a 0,13 | 2,09 a 2,22 | (JANETE et al., 2007) |
| Minas Gerais | 12,90 a 15,20 | 1,97 a 7,43 | 4,11 a 4,83 | 3,33 a 10,21 | - | (DINIZ, 2006) |
| | - | - | - | 10,5 a 14,9 | - | (MAEDA; CEREDA, 2001) |
| Goiás | 1,98 a 16,17 | - | 2,60 a 4,17 | - | 3,20 a 15,00 | (STARLING, 2016) |
| Paraná | - | - | - | 12,2 a 16,5 | - | (MAEDA; CEREDA, 2001) |

Fonte: A autora.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas oito amostras diferentes de polvilho azedo e uma amostra de amido nativo (fécula de mandioca), sendo quatro marcas doadas por empresas produtoras (PA1, PA2, PA3 e PA7) e as demais adquiridas em comércio local na cidade de Ponta Grossa – PR, Brasil. Apenas uma marca (PA5) foi adquirida no estado de Santa Catarina.

Para todas as análises, uma amostra de amido nativo foi utilizada como padrão. Os reagentes utilizados para as análises de bancada foram de grau analítico e grau HPLC para análise de ácidos orgânicos. A Tabela 1 apresenta mais informações sobre as amostras.

TABELA 1 – Lote e origem das amostras de polvilho azedo e amido nativo

| Amostra | Lote | Local de produção |
|----------------|-------------|--------------------------|
| PA1 | 4718 | Nova Esperança - PR |
| PA2 | NLA793 | Nova Londrina - PR |
| PA3 | 4753 | Nova Esperança - PR |
| PA4 | 76-5 | Cianorte – PR |
| PA5 | 18752 | Pomerode – SC |
| PA6 | AW547 | Cianorte – PR |
| PA7 | 03 | Ribeirão do Sul - SP |
| PA8 | 55017 | Araruna – PR |
| Nativo | 685 – 5 | Cianorte – PR |

*Nota: amostras PA são de polvilho azedo

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Propriedade de expansão

Para determinar a expansão, biscoitos foram confeccionados fazendo-se uma massa contendo 12g de polvilho parcialmente gelatinizado pela adição de 10

mL de água em ebulição (escaldamento). A massa formada foi modelada e dividida em três esferas iguais, assada em forno a 200 °C durante 25 min (NUNES; CEREDA, 1994). A medida de massa e volume dos biscoitos foi realizada pelo método de deslocamento de sementes de alpiste, sendo o volume das sementes deslocadas medido em proveta. O volume específico foi expresso em mL g⁻¹ e calculado pela relação entre volume e massa. (MAEDA; CEREDA, 2001).

4.2.2 Cor

Os parâmetros instrumentais de cor (L*, a* e b*) para as amostras foram determinados pelo Colorímetro portátil modelo Mini Scan EZ (Hunter Lab). A variação de cor E entre a amostra e o padrão (amido nativo) foi calculada a partir da Equação 1. A análise foi realizada nos polvilhos, utilizando-se uma placa de Petri. Seis leituras foram obtidas por amostra.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*{}^2) + (\Delta a^*{}^2) + (\Delta b^*{}^2)} \quad (1)$$

4.2.3 Propriedade de pasta (RVA)

As propriedades foram determinadas utilizando um Analisador Rápido de Viscosidade (RVA-4 Series, Newport Scientific, Warriewood, NSW, Austrália), considerando-se o perfil STD-2. As amostras foram preparadas a partir de suspensões de 8 % de amostra (m m⁻¹, base seca) em solvente, totalizando 28 gramas de suspensão. A análise foi realizada em duplicata utilizando-se como solventes água deionizada, solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ com pH 4,0 e solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ com pH 7,0.

4.2.4 Perfil de ácidos orgânicos

A análise foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) Waters Alliance 2695 (Milford, MA, EUA) equipado com bomba quaternária,

desgaseificador, injetor automático e detector de arranjo de diodos com faixa de trabalho de comprimento de onda de 190 a 240 nm, todos fabricados pela Waters (Milford, MA, EUA). A fase móvel utilizada foi ácido sulfúrico 0,005 mol L⁻¹, preparada com água ultrapura, filtrada em membrana de nylon de 0,22 µm e desgaseificada em ultrassom. O preparo da amostra consistiu em fazer uma suspensão 1:2 de amido em ácido sulfúrico (g mL⁻¹) 0,005 mol L⁻¹, mantidas em agitação por 20h. Depois desse tempo, as amostras foram centrifugadas em micro centrífuga modelo MiniSpin plus com rotor F-45-12-11 (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha) a 13.150 ×g por 14 min. Por fim, as amostras foram filtradas em filtro de seringa MCE 0,22 µm e injetadas em volume de 10 µL a um fluxo de 0,6 mL por min em coluna de exclusão iônica Biorad Aminex HPX-87H (300 × 7,8 mm) precedida por pré-coluna catiônica Cation-H (Bio-Rad) em condição isocrática. A temperatura da coluna foi mantida em 60 °C durante toda a análise.

A identificação dos ácidos orgânicos foi realizada comparando-se o tempo de retenção e espectros das amostras com os padrões ácido láctico, acético, propiônico e butírico (DEMIATE et al., 1999). Utilizou-se comprimento de onda de 210 nm para quantificação e a curva de calibração dos padrões foi realizada com as concentrações 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 % v v⁻¹. A análise foi realizada em triplicata.

4.2.5 Acidez total titulável (ATT)

A análise foi realizada de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), na qual quantitativamente dois gramas de amostra foram titulados com solução padronizada de hidróxido de sódio, NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína como indicador de pH. Os resultados foram calculados de acordo com a Equação 2.

$$ATT (mL NaOH 1 mol L^{-1} 100 g^{-1}) = \frac{V.f.100}{m.c} \quad (2)$$

Onde:

V = volume gasto da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ durante a titulação;

f = fator de correção da solução NaOH 0,1 mol L⁻¹;

m = massa de amostra utilizada;

c = 10 (correção para a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹)

4.2.6 Morfologia dos grânulos de amido

Para essa análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo – FEG, modelo Mira 3 (Tescan, Brno, República Checa). As amostras foram fixadas em suporte de alumínio e recobertas com ouro e obtidas imagens para observação quanto ao tamanho, formato e aparência da superfície dos grânulos de amido.

4.2.7 Sinérese

Suspensões de amido 5 % (m m⁻¹) foram gelatinizadas a 95 °C por 15 min. A pasta de amido gerada foi transferida para um tubo de micro centrífuga previamente pesado e deixada resfriar em geladeira (5 °C) por 24 h. Após esse tempo, os tubos contendo os géis de amido foram armazenados a -18 °C por 20 h seguido de descongelamento a 40 °C por 4 h. O processo foi repetido por três ciclos. Após cada ciclo, os tubos foram centrifugados a 6.600 ×g por 10 min em micro centrífuga modelo MiniSpin plus com rotor F-45-12-11 (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha) para remover a água liberada do gel. A sinérese foi expressa como porcentagem de massa de água liberada a partir da massa de amido gelatinizada (YANGCHENG et al., 2016). Os resultados foram obtidos em triplicata.

4.2.8 Solubilidade e poder de intumescimento

Solubilidade e poder de intumescimento foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Leach; McCowen e Schoch (1959) e realizada por Takizawa et al. (2004). Em tubos de centrífuga, foram preparadas dispersões de

amido em água deionizada (1% m m⁻¹, base seca), que permaneceram em banho maria sob agitação constante por 30 minutos em diferentes temperaturas (50, 60, 80 e 90°C). Em seguida, as amostras foram centrifugadas em centrífuga modelo Combate (CELM, São Paulo, Brasil) a 2.050 ×g por 15 minutos. O sobrenadante separado foi coletado e deixado na estufa a 40°C por 24h para secar e o amido intumescido que restou no tubo foi pesado.

A solubilidade foi apresentada em % (m m⁻¹, base seca) e calculada como a razão da massa do sobrenadante seco pela massa inicial de amostra. O poder de intumescimento foi expresso em vezes de ganho de peso em relação à massa de amostra inicial como a razão entre a massa da porção úmida decantada e a massa inicial de amostra. Os resultados foram obtidos em duplicata.

4.2.9 Teor de amilose

A afinidade de iodo (AI) foi determinada utilizando um auto titulador potenciométrico modelo 848 Titrino Plus (Metrohm, Herisau, Suíça) (SCHOCH, 1964). Primeiramente preparou-se uma solução EMF (373 mg KCl + 830 mg KI + 100 mL água deionizada), utilizando o método EMF do potenciômetro para calibrar o equipamento. No preparo da amostra foram pesados 100 mg de amido em um béquer de vidro previamente tarado, adicionando 1 mL de água deionizada e 5 mL de KOH 1,0N. Essa solução permaneceu em agitação por 30 minutos e em seguida foi neutralizada com HCl 0,5 mol L⁻¹ utilizando laranja de metila como indicador, até o aparecimento da cor rosa. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de KI 0,5 mol L⁻¹ e completado com água deionizada até atingir a massa de 100,9 g. Para a titulação foram preparados 500mL de solução estoque (41,5 g de KI + 1 g de I₂ + 18,5 g de KCl solubilizados em água deionizada e volume completado em balão volumétrico). Essa solução estoque foi diluída na proporção de 1:10 e obtida a solução titulante, mantida em frasco de vidro âmbar, sob proteção da luz. Durante a titulação, a amostra preparada permaneceu em banho a 30 °C com agitação constante.

O teor de amilose, expresso em porcentagem, foi calculado a partir da AI do amido (AI_a) dividida pela AI da amilose (20 %), usando a Equação 3.

$$\text{Amilose (\%)} = \frac{A_{1a}}{0,2} \times 100 \quad (3)$$

4.2.10 Espectroscopia na região de infravermelho médio (FTIR)

A análise foi realizada conforme Demiate et al. (2000), utilizando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, DRS-8000 (Shimadzu, Quioto, Japão) com a faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Com o auxílio de prensa hidráulica, foram preparadas pastilhas de KBr utilizando 100 mg de KBr e 1 mg de amostra em base seca.

4.2.11 Propriedades reológicas

Dispersões de amido em água (5 % m m^{-1} em base seca) foram preparadas e aquecidas a 95 °C em banho-maria por 30 minutos com agitação moderada, a fim de obter pastas totalmente gelatinizadas (LI et al., 2017). As pastas, preparadas 24h antes da análise e deixadas em temperatura ambiente, foram então transferidas para um reômetro oscilatório modelo DHR – 2 (TA Instruments, Crawley, UK) equipado com um sistema de placas paralelas (4 cm de diâmetro) com abertura de 1000 μm . Óleo de silicone foi aplicado na borda da placa do reômetro para evitar desidratação da amostra. Todas as amostras permaneceram por 5 minutos entre as placas antes de iniciar cada experimento, para ficarem em equilíbrio. Dois testes foram aplicados: cisalhamento constante e cisalhamento dinâmico, todos realizados em duplicata.

As propriedades de cisalhamento constante foram obtidas a 25 °C, utilizando ciclos de cisalhamento ascendentes e descendentes com velocidade de 0,1 a 200 s^{-1} . Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo de Lei da Potência representado pela Equação 4. O R^2 foi calculado a partir da linearização dos dados.

$$\sigma = K \times \gamma^n \quad (4)$$

Onde:

σ = Tensão de cisalhamento (Pa)

K = índice de consistência (Pa.sⁿ)

γ = taxa de cisalhamento (s⁻¹)

n= índice de comportamento do fluxo (sem dimensão)

Para o cisalhamento dinâmico, primeiro as amostras foram submetidas a um teste de amplitude com frequência constante (10 rad s⁻¹) para encontrar a faixa de viscoelasticidade linear. Em seguida, foi realizada a varredura de frequência a 25 °C, utilizando uma faixa de frequência de 0,63 – 62,8 rad s⁻¹, com amplitude constante com 2% de deformação (dentro da faixa de viscoelasticidade testada). Com isso foram obtidos o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') (WANG. et al., 2018).

4.2.12 Difração de raios X

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X em difratômetro modelo Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão) de acordo com a metodologia descrita por Nara e Komiya (1983) e utilizada por Rocha; Demiate; Franco (2008). A umidade das amostras foi equilibrada em um dessecador saturado com umidade a 25 °C por sete dias. Os difratogramas foram coletados num intervalo de 2 θ de 3 a 50 ° a uma velocidade de varredura de 2 ° por min e um tamanho de passo de 0,02. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi calculado como a razão entre a área da região cristalina e a área total coberta pela curva, composta pelas áreas das regiões cristalina e amorfa.

4.2.13 Propriedades térmicas de gelatinização

As propriedades térmicas foram analisadas utilizando um calorímetro exploratório diferencial (DSC) modelo DSC-60 (Shimadzu, Quioto, Japão) calibrado

conforme especificação do fabricante e testado com padrão de índio puro 99,99 % (ponto de fusão = 156,6 °C; $\Delta H = 28,56 \text{ J g}^{-1}$). Para a análise, foi pesado 2 mg de amostra misturado com 0,9 μL de água deionizada em cadinho de alumínio com razão de aquecimento de 5 °C/min, de 30°C a 100 °C. A vazão de gás utilizado (Nitrogênio) foi de 80 mL min⁻¹.

4.2.14 Análise estatística

Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão. A diferença estatística foi avaliada por análise de variância *one-way* ANOVA. Os testes de Tukey foram conduzidos para determinar as diferenças entre as médias a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), utilizando o software STATISTICA v.7.0 (Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA). Análise de correlação de Pearson também foi realizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

A expansão é uma característica de qualidade de polvilhos azedos, adquirida pelos processos de fermentação e secagem ao sol ou, alternativamente, por processos de modificação química e/ou enzimática. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos e a comparação entre as amostras.

TABELA 2 – Volume específico dos biscoitos

| Amostra | Volume específico (mL g⁻¹) |
|----------------|--|
| PA1 | 8,35 ^a ± 0,28 |
| PA2 | 4,49 ^{cd} ± 0,67 |
| PA3 | 8,00 ^a ± 0,99 |
| PA4 | 6,95 ^{ab} ± 0,52 |
| PA5 | 5,51 ^{bc} ± 0,38 |
| PA6 | 5,75 ^{bc} ± 0,07 |
| PA7 | 5,44 ^{bc} ± 0,43 |
| PA8 | 7,29 ^{ab} ± 1,17 |
| Nativo | 3,54 ^d ± 0,37 |

Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey).

A expansão pode ser classificada como pequena ($< 5 \text{ mL g}^{-1}$), média (entre 5 e 10 mL g^{-1}) ou grande ($> 10 \text{ mL g}^{-1}$) (NUNES, 1999). Sendo assim, observa-se que apenas a amostra PA2 se classificou como pequena expansão, não diferindo da amostra de amido nativo. Todas as outras amostras enquadraram-se como média expansão, com destaque para as amostras PA1 e PA3 ($8,35 \text{ mL g}^{-1}$ e $8,00 \text{ mL g}^{-1}$, respectivamente).

Com relação a cor dos amidos, a Tabela 3 mostra os resultados para os parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE .

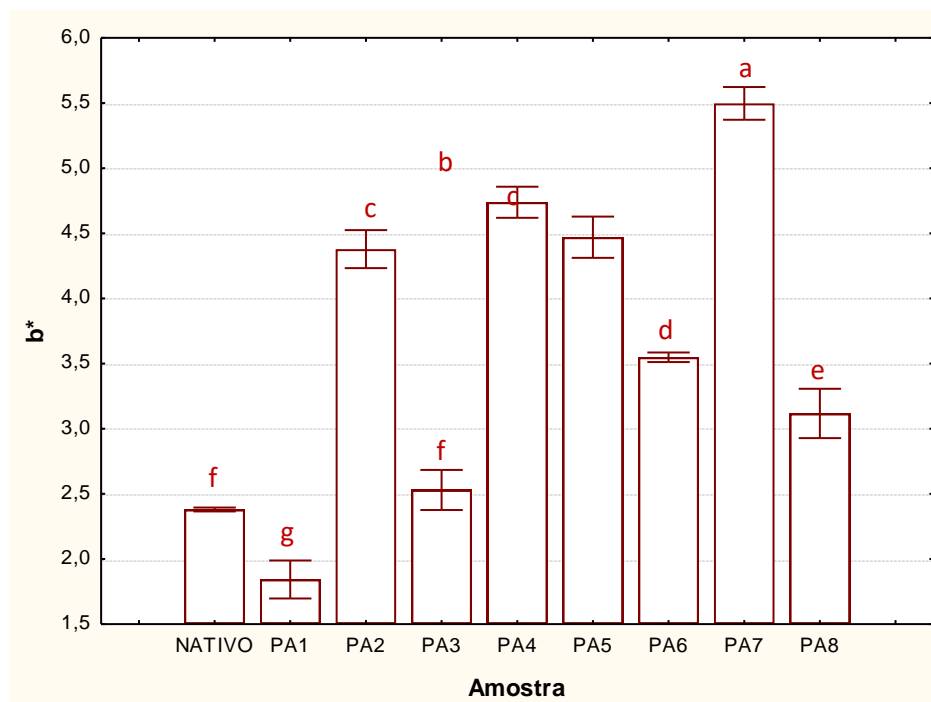
TABELA 3 – Parâmetros de cor dos polvilhos

| Amostra | L* | a* | b* | ΔE |
|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| PA1 | 95,41 ^b ± 0,22 | -0,63 ^f ±0,04 | 1,84 ^g ± 0,15 | 0,83 ^e ±0,13 |
| PA2 | 95,61 ^e ± 0,14 | 0,19 ^b ±0,08 | 4,38 ^g ± 0,15 | 2,09 ^c ±0,17 |
| PA3 | 95,75 ^a ±0,09 | -0,63 ^f ±0,04 | 2,53 ^f ± 0,15 | 0,84 ^e ±0,07 |
| PA4 | 94,00 ^f ± 0,18 | 0,22 ^b ±0,04 | 4,74 ^b ± 0,12 | 2,64 ^b ±0,17 |
| PA5 | 93,93 ^f ±0,13 | 0,06 ^c ±0,01 | 4,47 ^c ±0,16 | 2,43 ^b ±0,13 |
| PA6 | 94,77 ^d ± 0,06 | -0,16 ^{de} ±0,07 | 3,55 ^d ± 0,04 | 1,23 ^d ±0,04 |
| PA7 | 93,55 ^g ± 0,07 | 0,61 ^a ±0,02 | 5,50 ^a ± 0,13 | 3,57 ^a ±0,14 |
| PA8 | 95,26 ^{bc} ±0,10 | -0,24 ^e ±0,05 | 3,12 ^e ±0,19 | 0,77 ^e ±0,16 |
| Nativo | 95,13 ^c ± 0,02 | -0,11 ^d ±0,01 | 2,38 ^f ± 0,02 | Padrão |

Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey).

A cor branca é um atributo de qualidade em farinhas e amidos, atribuída pelo parâmetro L*. Observa-se que todas as amostras se apresentaram com um valor acima de 93, indicando produtos bem brancos. Entretanto, as amostras PA1 e PA3 se destacaram com valores mais altos. O parâmetro b* representa a variação de cor do amarelo a azul e pode ser melhor observado na Figura 5.

Figura 5 – Representação gráfica do parâmetro b* de cor dos amidos



Novamente observa-se que as amostras PA1, PA3 e amido nativo apresentaram o menor valor de b^* . Díaz et al. (2018) atribuem o incremento na cor amarela à oxidação do amido devido à exposição a luz. O ΔE representa a diferença de cor das amostras com um padrão, neste caso, o amido nativo. Devido ao maior incremento na cor amarela, a amostra PA7 foi a que apresentou maior diferença em comparação com o amido nativo.

Além do processo artesanal de fermentação e secagem ao sol, a característica de expansão pode ser adquirida por métodos químicos de modificação. Amidos oxidados com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio apresentam alto volume específico mesmo sendo secos em estufa, sem incidência de radiação (DIAS et al., 2011a; DIAS et al., 2011b). Portanto, é provável que as amostras PA1, PA3 e PA8 tenham passado por esse processo, por terem alto volume específico e uma menor tendência a terem sido expostos a luz.

5.2 PROPRIEDADE DE PASTA (RVA)

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas utilizando diferentes solventes: água, solução tampão com pH 4 e solução tampão com pH 7. Os viscoamilogramas estão apresentados na Figura 6 e na Tabela 4. Observa-se que para todas as amostras de polvilho azedo houve diminuição da viscosidade com o aumento do pH. Para o amido nativo, não houve variação. Demiate e colaboradores (2005) não identificaram pico de viscosidade em pH 7 em amidos modificados quimicamente por oxidação com permanganato de potássio e acidificação com ácidos orgânicos, simultaneamente.

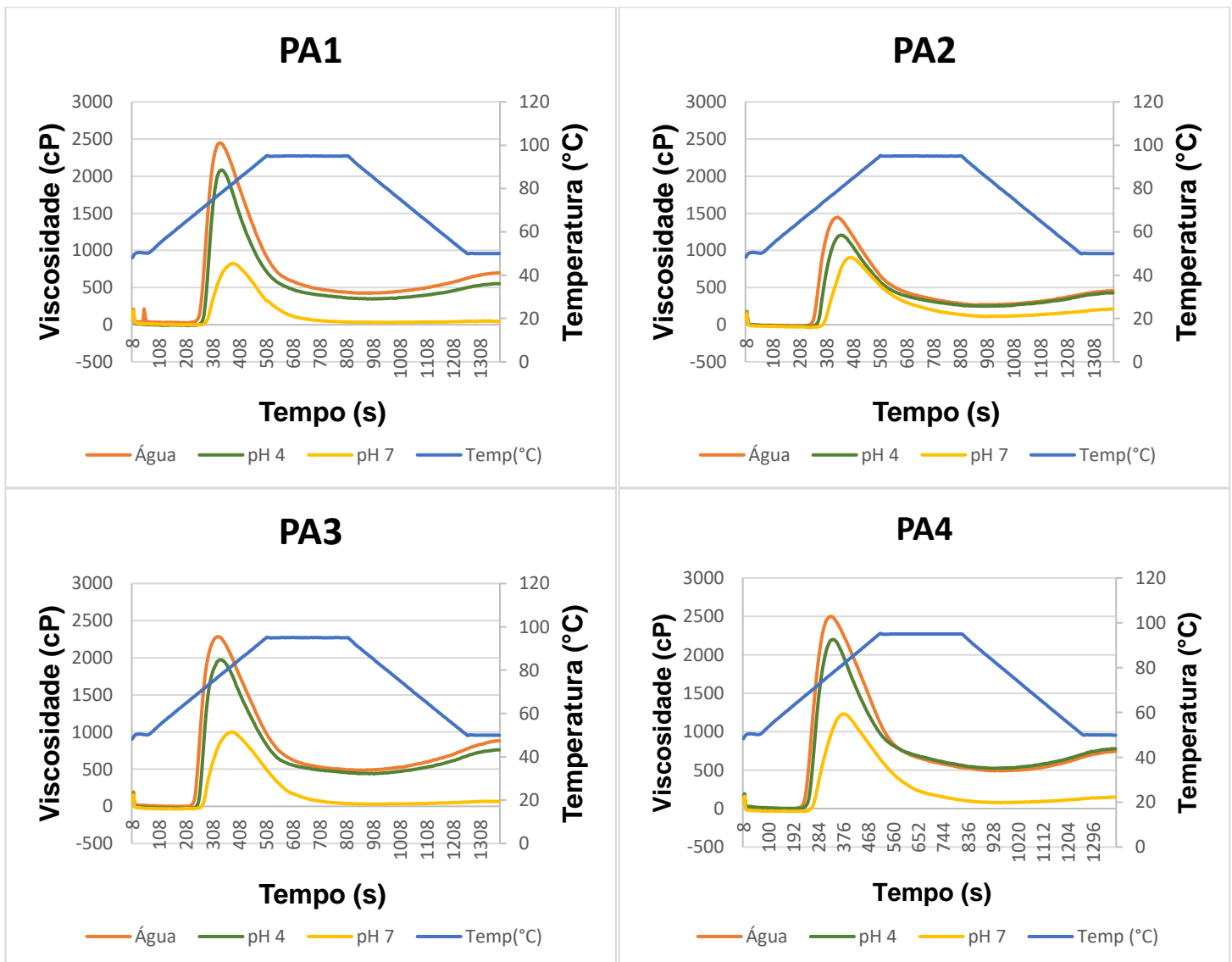
O amido nativo foi o único que apresentou viscosidade de pico menor para o pH 4 em relação ao pH 7, indicando que a alta acidez durante o cozimento provoca efeitos degradativos nas macromoléculas (DEMIATE et al., 2005).

O conteúdo de amilose e amilopectina afetam a propriedade de pasta dos amidos. Enquanto a amilopectina aumenta o inchamento e empastamento dos grânulos, a amilose e lipídeos inibem. Portanto, amidos com maior teor de amilose tendem a ter menor pico de viscosidade (JANE et al., 1999). Isso é evidenciado pela

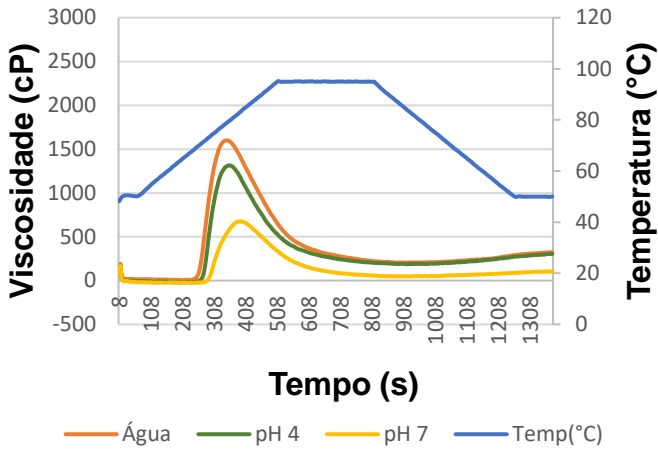
amostra PA2, que apresentou a menor viscosidade entre os polvilhos azedos (1448 cP) e o maior teor de amilose (Tabela 7).

O comportamento de pasta também é influenciado pelo tratamento oxidativo, que resulta na degradação parcial das macromoléculas, gerando grupos carbonilas e carboxilas. Os grupos carboxila podem ficar carregados ou não, dependendo do pH do meio. Quando carregados, o polissacarídeo apresenta comportamento de polieletrólito (DEMIATE et al., 2005).

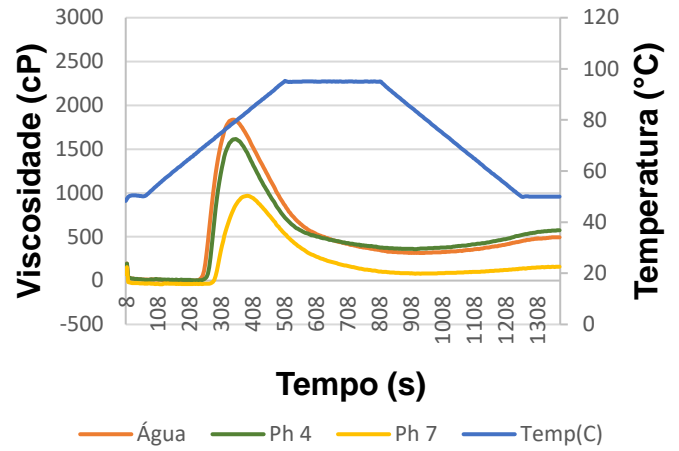
Figura 6 – Curvas RVA para os polvilhos azedos e amido nativo com os solventes água, solução tampão pH 4 e 7



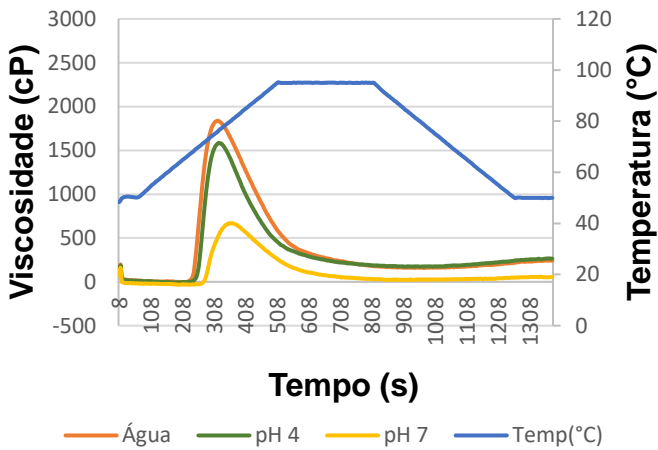
PA5



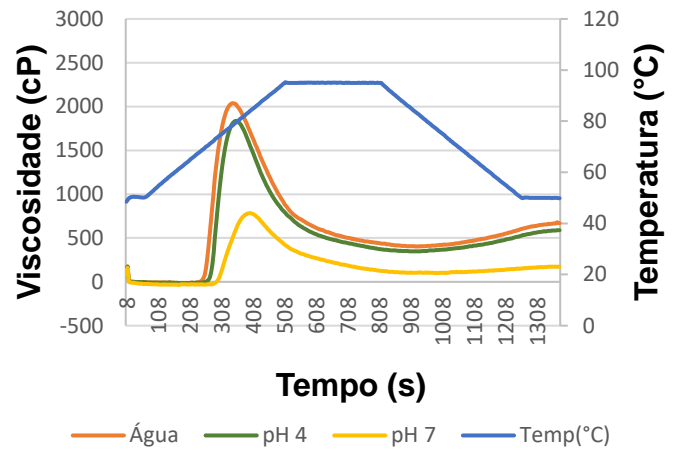
PA6



PA7



PA8



Nativo

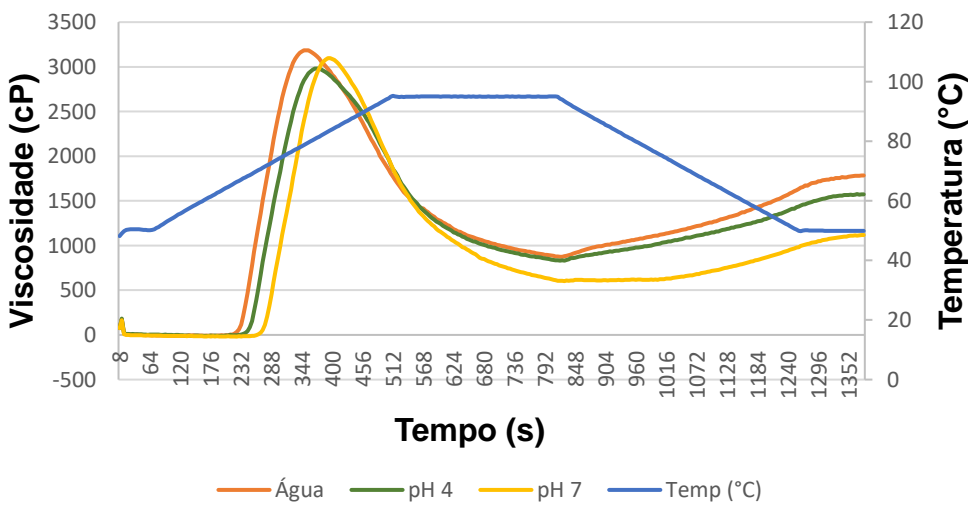


TABELA 4 – Propriedades de pasta obtidas a partir das curvas RVA

(continua)

| Amostra | Viscosidade de pico (cP) | Viscosidade mínima (cP) | Breakdown (cP) | Viscosidade final (cP) | Setback | Tempo de pico (min) | Temperatura de pasta (min) |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| PA1-Água | 2450±165 | 424±16 | 2026±148 | 700±52 | 278±36 | 5,6±0,0 | 69,0±0,3 |
| PA1 – pH 4 | 2085±37 | 348±23 | 1738±13 | 553±21 | 205±3 | 5,7±0,0 | 70,4±0,4 |
| PA1 – pH 7 | 824±7 | 28±0 | 796±7 | 46±3 | 18±3 | 6,4±0,0 | 72,3±0,0 |
| PA2-Água | 1448±95 | 249±23 | 1182±72 | 458±40 | 192±17 | 5,9±0,0 | 69,1±0,1 |
| PA2 – pH 4 | 1207±23 | 248±1 | 959±23 | 430±8 | 182±7 | 6,1±0,0 | 71,0±0,0 |
| PA2 – pH 7 | 909±12 | 110±6 | 799±18 | 211±1 | 101±7 | 6,7±0,2 | 73,4±0,3 |
| PA3 – Água | 2286±67 | 477±8 | 1803±59 | 883±25 | 401±18 | 5,5±0,0 | 67,1±0,0 |
| PA3 – pH 4 | 1974±1 | 439±4 | 1535±5 | 762±9 | 323±5 | 5,6±0,0 | 68,8±0,0 |
| PA3 – pH 7 | 1000±10 | 27±4 | 973±6 | 68±5 | 41±1 | 6,3±0,0 | 70,7±0,6 |
| PA4 -Água | 2501±0 | 483±11 | 2011±11 | 743±23 | 253±12 | 5,5±0,0 | 66,3±0,1 |
| PA4 – pH 4 | 2201±21 | 523±8 | 1678±13 | 778±10 | 256±2 | 5,7±0,0 | 67,9±0,0 |
| PA4 – pH 7 | 1236±17 | 77±8 | 1160±25 | 150±5 | 73±3 | 6,3±0,1 | 70,0±0,5 |
| PA5 -Água | 1602±8 | 202±1 | 1399±6 | 322±2 | 119±1 | 5,8±0,0 | 69,3±0,2 |
| PA5 – pH 4 | 1316±9 | 187±12 | 1129±3 | 306±9 | 119±3 | 5,9±0,0 | 70,8±0,0 |
| PA5 – pH 7 | 678±9 | 48±1 | 630±10 | 105±0 | 58±1 | 6,5±0,2 | 73,0±0,4 |
| PA6 -Água | 1838±24 | 307±11 | 1524±13 | 496±7 | 182±4 | 5,8±0,1 | 68,7±0,1 |
| PA6 – pH 4 | 1617±4 | 359±9 | 1258±5 | 575±16 | 216±7 | 5,9±0,0 | 70,2±0,3 |
| PA6 – pH 7 | 971±10 | 78±9 | 893±1 | 160±8 | 82±1 | 6,6±0,1 | 72,4±0,6 |
| PA7- Água | 1838±34 | 161±5 | 1681±39 | 243±11 | 86±6 | 5,4±0,1 | 67,3±0,3 |
| PA7 – pH 4 | 1587±10 | 172±23 | 1415±33 | 266±25 | 94±2 | 5,4±0,0 | 68,7±0,5 |
| PA7 – pH 7 | 672±49 | 21±6 | 651±33 | 56±15 | 35±1 | 6,0±0,1 | 71,3±0,2 |

TABELA 4 – Propriedades de pasta obtidas a partir das curvas RVA

(conclusão)

| Amostra | Viscosidade de pico (cP) | Viscosidade mínima (cP) | Breakdown (cP) | Viscosidade final (cP) | Setback | Tempo de pico (min) | Temperatura de pasta (°C) |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------------|
| PA8 – Água | 2040±65 | 435±46 | 1638±19 | 670±54 | 267±8 | 5,7±0,0 | 68,8±0,1 |
| PA8 – pH 4 | 1837±37 | 347±55 | 1490±18 | 590±66 | 243±11 | 5,9±0,0 | 70,7±0,0 |
| PA8 – pH 7 | 785±1 | 100±11 | 685±12 | 175±13 | 75±2 | 6,6±0,1 | 73,4±0,2 |
| AN – Água | 3187±17 | 896±31 | 2313±14 | 1786±12 | 912±43 | 5,8±0,1 | 66,1±0,3 |
| AN – pH 4 | 2983±30 | 829±42 | 2154±72 | 1572±13 | 744±29 | 6,2±0,1 | 67,9±0,0 |
| AN – pH 7 | 3146±69 | 571±43 | 2576±112 | 1071±66 | 501±23 | 6,7±0,2 | 70,9±0,9 |

5.3 PERFIL DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL

De acordo com a Tabela 5, observa-se que o ácido láctico foi o único presente em todas as amostras, inclusive no amido nativo. Também apresentou maior concentração em relação aos demais ácidos, representando de 59,9% a 85,6% do total de ácidos nas amostras de polvilho azedo. A maior concentração, 3443,3 mg kg⁻¹, foi verificada para a amostra PA7, enquanto a menor concentração, 382,17 mg kg⁻¹ foi verificada para a amostra PA8, assemelhando-se ao amido nativo. Demais trabalhos encontrados na literatura também relatam a predominância do ácido láctico, tanto em amostras fermentadas naturalmente quanto em amostras comerciais. Entretanto, ele tende a se apresentar em concentrações mais elevadas entre os amidos fermentados naturalmente (DÍAZ. et al., 2018). Aquino, Gervin e Amante (2016) encontraram concentrações de ácido láctico variando de 1339,5 a 7385,6 mg kg⁻¹ em amostras de polvilho azedo coletadas em polvilharias tradicionais de Santa Catarina.

TABELA 5 – Concentração de ácidos orgânicos % do total de ácidos dos polvilhos azedos e do amido nativo

| Amostra | mg kg ⁻¹ e % do total de ácidos | | | | | | |
|---------|--|------|--------------------------|------|-------------------------|------|--------|
| | Ácido láctico | | Ácido acético | | Ácido butírico | | Total |
| PA1 | 582,6 ^f ±0,7 | 69,1 | 261,0 ^d ±2,7 | 30,9 | - | - | 843,6 |
| PA2 | 873,4 ^e ±4,6 | 59,9 | 292,2 ^{bc} ±3,4 | 20,0 | 293,3 ^b ±4,6 | 20,1 | 1458,9 |
| PA3 | 472,6 ^g ±4,5 | 65,3 | 250,7 ^e ±4,4 | 34,7 | - | - | 723,3 |
| PA4 | 1707,1 ^c ±0,7 | 73,4 | 328,7 ^a ±2,2 | 14,1 | 290,0 ^b ±4,9 | 12,5 | 2325,8 |
| PA5 | 1191,5 ^d ±0,4 | 65,9 | 286,0 ^c ±3,7 | 15,8 | 330,1 ^a ±7,4 | 18,3 | 1807,6 |
| PA6 | 2135,4 ^b ±9,8 | 77,3 | 297,7 ^b ±1,6 | 10,8 | 328,1 ^a ±4,4 | 11,9 | 2761,2 |
| PA7 | 3443,3 ^a ±14,5 | 85,6 | 236,6 ^f ±1,6 | 5,9 | 341,6 ^a ±3,6 | 8,5 | 4021,5 |
| PA8 | 382,2 ^h ±1,3 | 63,0 | 224,9 ^h ±0,7 | 37,0 | - | - | 607,1 |
| Nativo | 398,3 ^h ±0,5 | 100 | - | - | - | - | 398,3 |

Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a p<0,05 (Tukey).

O ácido acético também foi encontrado em todas as amostras de polvilho azedo, variando de 224,9 mg kg⁻¹ a 328,7 mg kg⁻¹. Ácido butírico foi encontrado em cinco amostras de polvilho azedo, com representatividade máxima de 20,1%. Ácido propiônico não foi encontrado em nenhuma amostra. Outros ácidos também podem ser encontrados em polvilho azedo. Díaz et al. (2018) encontrou ácido succínico, ácido fórmico e ácido málico em três amostras comerciais de polvilho azedo analisadas, os atribuindo a produtos da fermentação por bactérias ácido – lácticas. Importante destacar o fato do ácido butírico apresentar um forte e marcante odor, talvez o que mais contribui para a percepção pelo consumidor quando adquire o polvilho azedo tradicional e o compara com a fécula de mandioca (amido nativo).

Observa-se que as amostras com menor quantidade total de ácidos orgânicos (PA1, PA3 e PA8), apresentaram as menores quantidades de ácido láctico e não apresentaram ácido butírico. Isso indica fortemente que esses produtos não passaram por um processo de fermentação natural, tendo, provavelmente, sido modificados quimicamente pela adição de ácidos orgânicos (lático e acético em baixa concentração) ou por agentes oxidativos. Essas três amostras apresentaram conteúdo de ácidos orgânicos cerca de duas vezes maior do que o amido nativo, enquanto as demais amostras (PA2, PA4, PA5, PA6 e PA7) variaram de 3,7 a 10,1 vezes mais.

Quando à acidez total titulável, as amostras PA1, PA3 e PA8 não apresentaram diferença estatística entre o amido nativo, como se pode observar na Tabela 6. As demais amostras seguiram a mesma tendência de apresentar maior acidez com maior concentração total de ácidos. Apesar da acidez ser um parâmetro notável de diferença entre polvilho doce e polvilho azedo fermentado, a legislação vigente no Brasil não aborda requisito algum sobre essa análise.

TABELA 6 – Acidez total titulável dos polvilhos azedos e do amido nativo

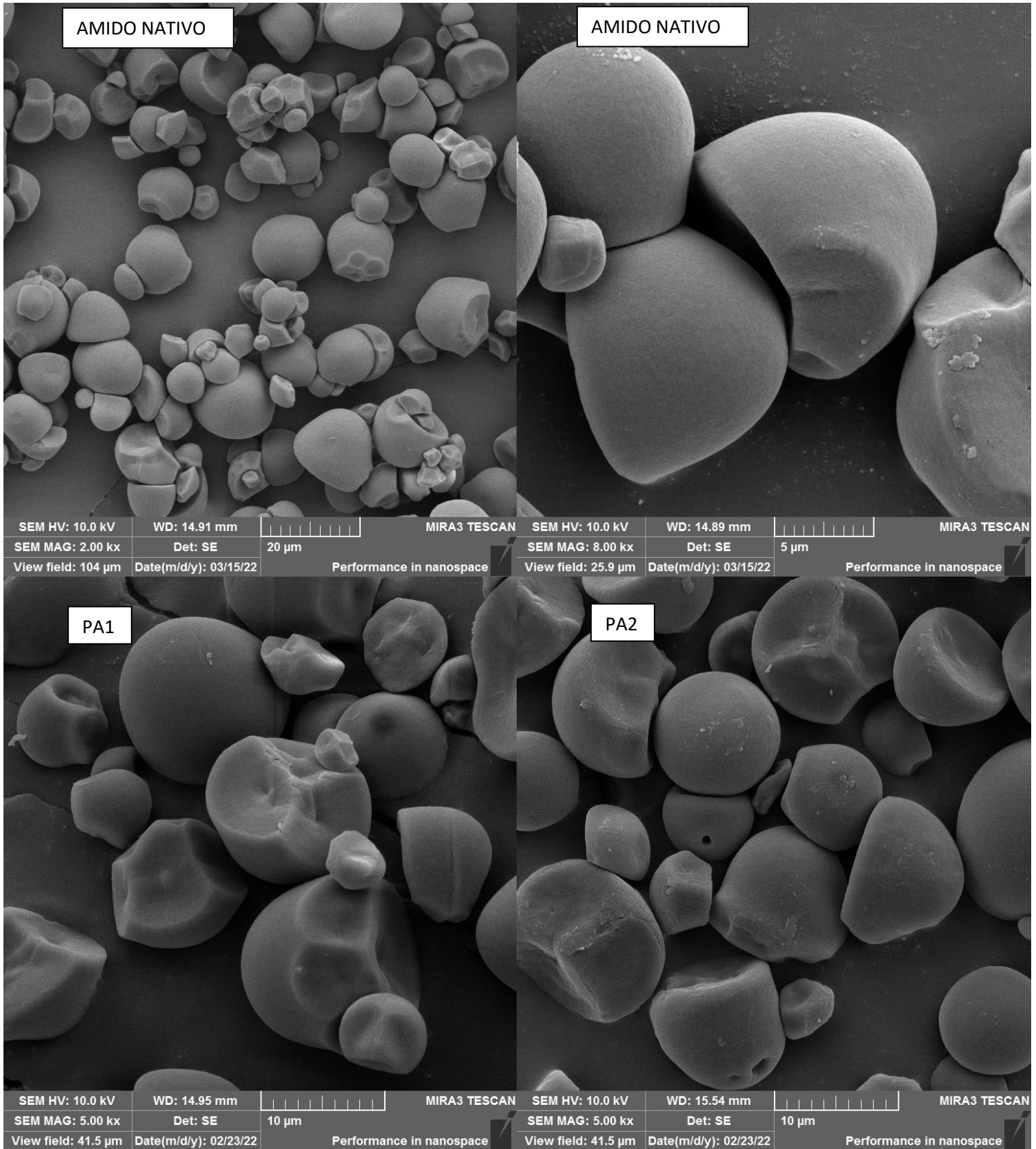
| Amostra | Acidez Total Titulável (mL NaOH* 100 g⁻¹) |
|----------------|---|
| PA1 | 1,68 ^f ± 0,27 |
| PA2 | 3,54 ^e ± 0,03 |
| PA3 | 1,18 ^f ± 0,30 |
| PA4 | 5,06 ^c ± 0,06 |
| PA5 | 4,35 ^d ± 0,27 |
| PA6 | 7,07 ^b ± 0,03 |
| PA7 | 8,75 ^a ± 0,17 |
| PA8 | 1,53 ^f ± 0,0 |
| Nativo | 1,53 ^f ± 0,0 |

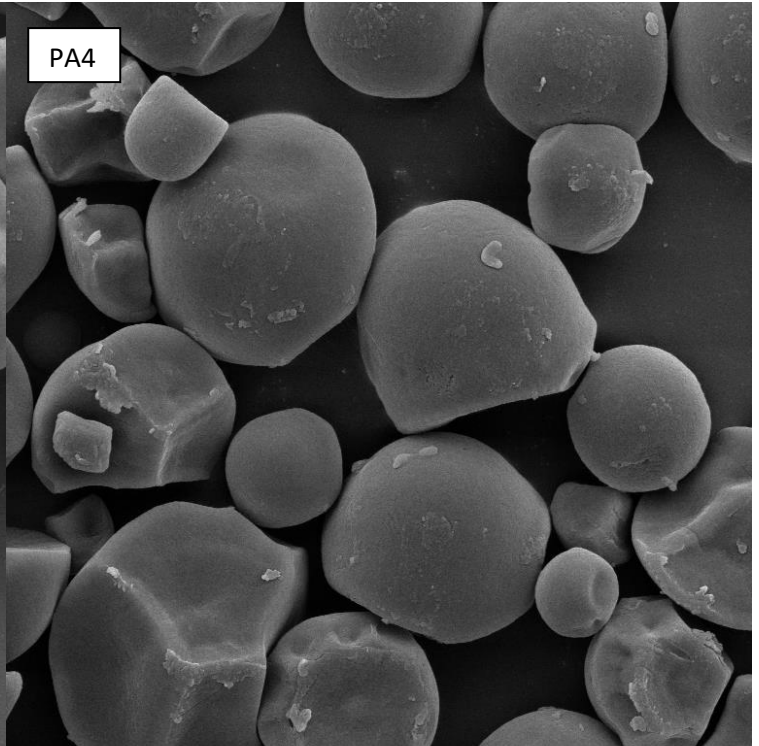
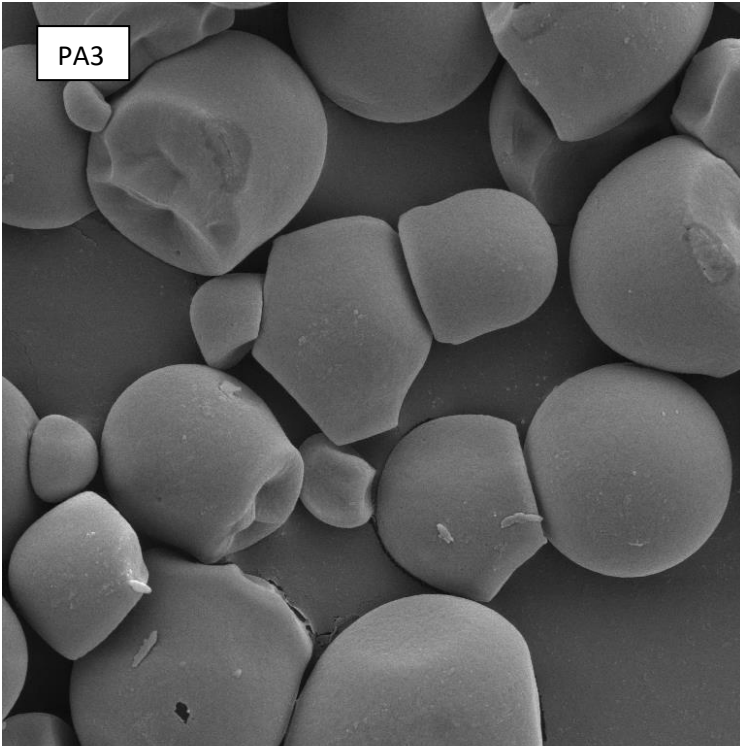
Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey).

5.4 MORFOLOGIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO

A morfologia dos grânulos de amido de mandioca nativo e dos polvilhos azedos pode ser observada na Figura 7, com formato oval, truncado e arredondado conforme descreve a literatura (ZHU, 2015). Foi possível observar rachaduras esparsas nas amostras PA2, PA3, PA5 e PA6. Pereira e colaboradores (2016) atribuíram as perfurações em suas amostras às enzimas que participam da fase inicial do processo fermentativo de produção do polvilho azedo.

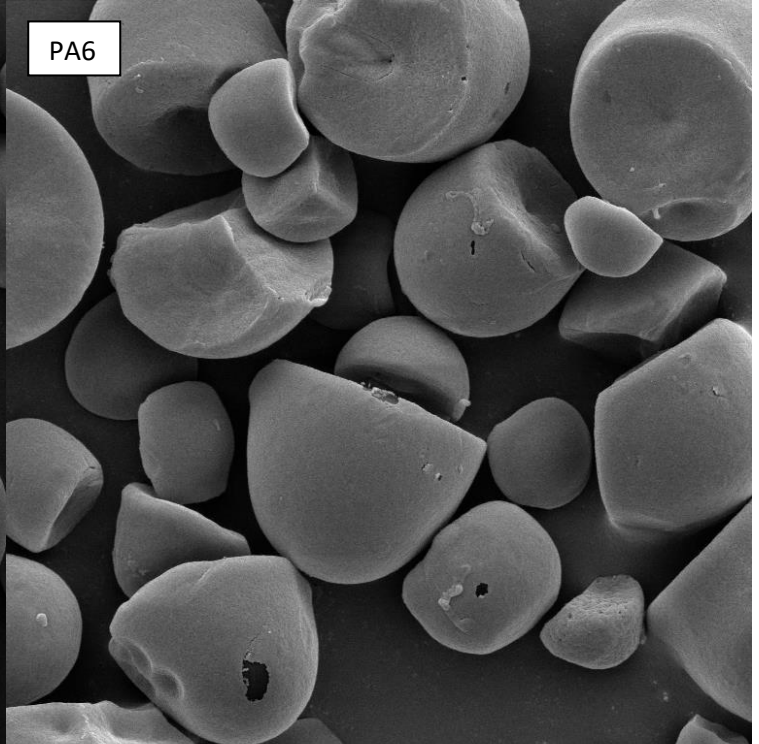
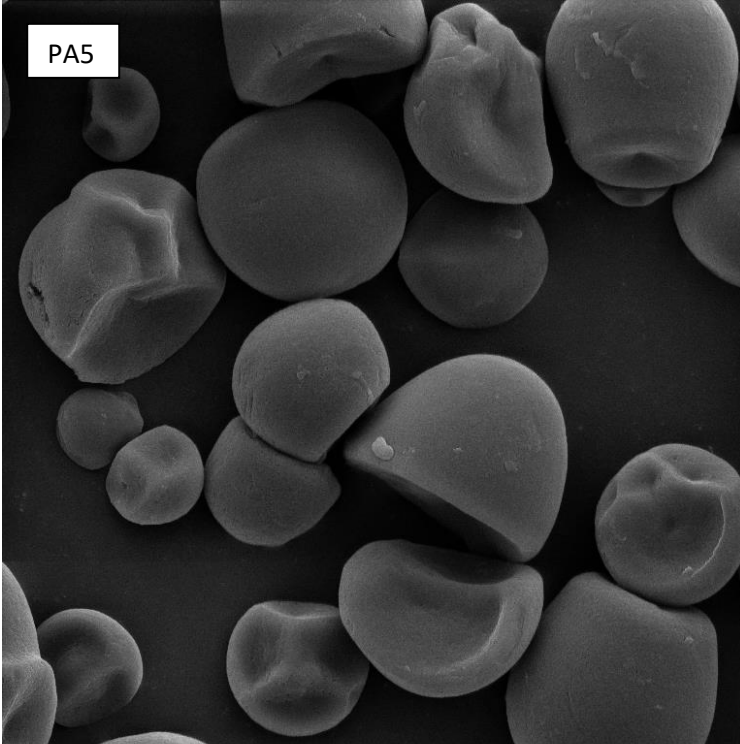
Figura 7 – Morfologia dos grânulos de amido obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura





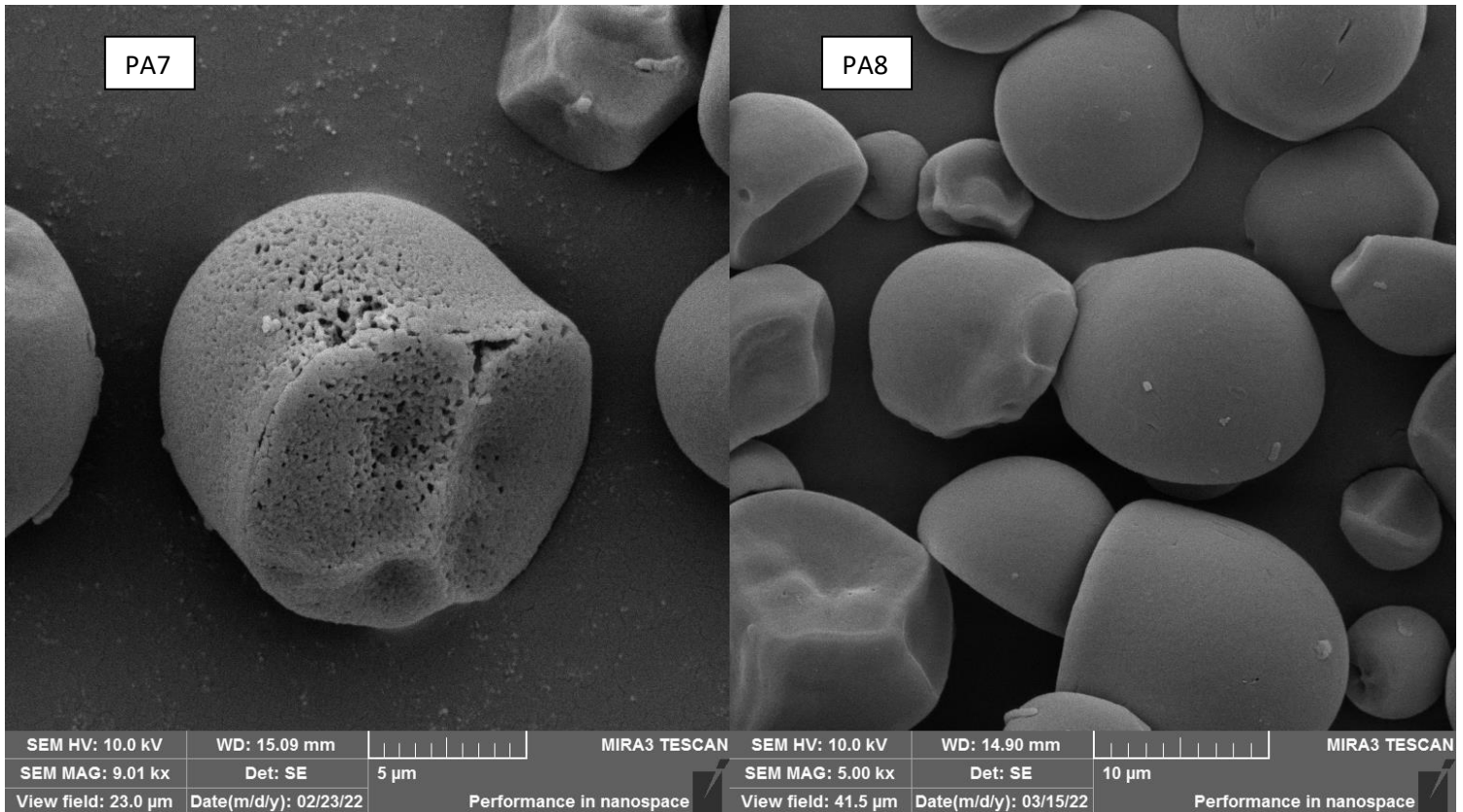
| | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| SEM HV: 10.0 kV | WD: 14.80 mm | MIRA3 TESCAN |
| SEM MAG: 5.00 kx | Det: SE | 10 µm |
| View field: 41.5 µm | Date(m/d/y): 03/15/22 | Performance in nanospace |

| | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| SEM HV: 10.0 kV | WD: 14.93 mm | MIRA3 TESCAN |
| SEM MAG: 5.00 kx | Det: SE | 10 µm |
| View field: 41.5 µm | Date(m/d/y): 03/15/22 | Performance in nanospace |



| | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| SEM HV: 10.0 kV | WD: 14.96 mm | MIRA3 TESCAN |
| SEM MAG: 5.00 kx | Det: SE | 10 µm |
| View field: 41.5 µm | Date(m/d/y): 02/23/22 | Performance in nanospace |

| | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| SEM HV: 10.0 kV | WD: 14.97 mm | MIRA3 TESCAN |
| SEM MAG: 5.00 kx | Det: SE | 10 µm |
| View field: 41.5 µm | Date(m/d/y): 03/15/22 | Performance in nanospace |



Nota: Amido nativo ampliação 2000 e 8000x; PA7 ampliação 9000x; PA1 – PA6 e PA8 ampliação 5000x.

A amostra PA7 apresentou a maior mudança morfológica, com micro furos e erosão na superfície do grânulo. Alonso-Gomez et al. (2016) afirmam que o ataque das bactérias durante o processo fermentativo causa tais micro furos. Entretanto, também concluem que apenas 20 % dos grânulos fermentados sofrem mudanças morfológicas em sua superfície. A degradação dos grânulos ocorre devido a acidificação, que pode acontecer devido a fermentação, ou por modificação química ácida. Garcia et al. (2016) observou que as erosões na superfície dos grânulos aumentam com o aumento da acidez total titulável do produto. No caso da amostra PA7, essa foi a que apresentou a maior acidez (Tabela 6), corroborando o resultado.

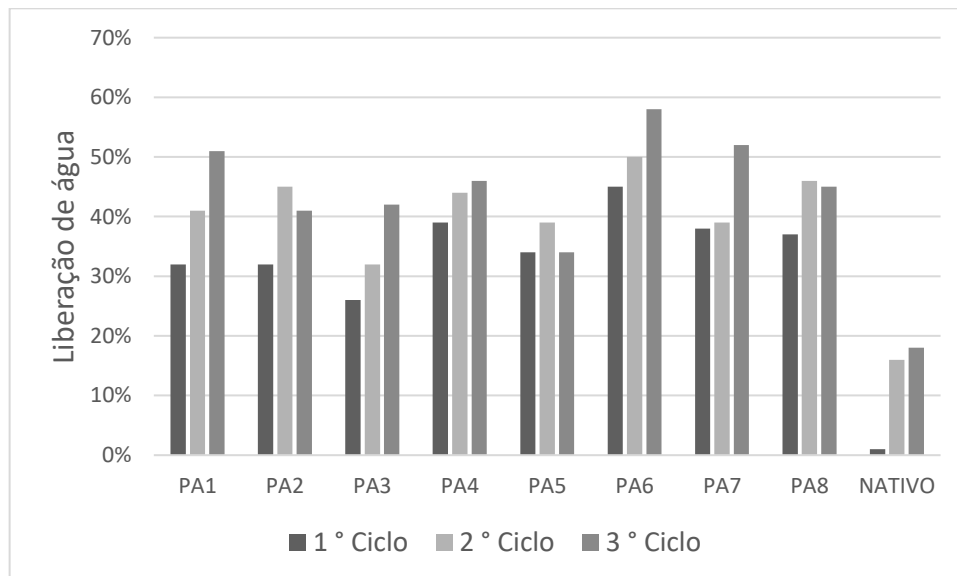
Com isso, esta análise mostra que possivelmente a amostra PA7 passou por um processo fermentativo. Entretanto, não fornece informação suficiente para concluir como as outras amostras foram produzidas, se foram fermentadas ou não. Palavecino; Penci e Ribotta (2019) e Khurshida et al. (2021) não observaram mudanças no formato e nem na superfície dos grânulos de amido de mandioca modificados com ácido acético comparados com o amido de mandioca nativo.

5.5 SINÉRESE

A sinérese reflete a retrogradação do amido, que leva a expulsão de água do gel. Essa característica é indesejada para a aplicação em alimentos pois é um indicador negativo de estabilidade e de qualidade. O polvilho azedo faz parte da composição de pães de queijo congelados, portanto é de suma importância a avaliação da estabilidade do amido aos ciclos de congelamento e descongelamento.

Observa-se que os polvilhos azedos apresentam maior sinérese em relação ao amido nativo (Figura 8) e apresentam a tendência de aumentar a liberação de água com o aumento dos ciclos de congelamento e descongelamento. Ocorre uma reassociação intensa das moléculas de amido devido a fragmentação das cadeias durante o tratamento químico e isso pode ser associado com a maior liberação de água (TAKIZAWA et al., 2004). No descongelamento a pasta de amido apresenta duas fases: uma rica e outra deficiente em amido. A cada ciclo de congelamento e descongelamento há um aumento na concentração de moléculas de amilopectina retrogradadas na fase aquosa rica em amido, acarretando em maior liberação de água (MATSUGUMA et al., 2009).

Figura 8 – Sinérese dos polvilhos azedos e do amido nativo



A amostra que apresentou maior liberação de água desde o primeiro ciclo foi a PA6, variando de 45 % e chegando 58 %. Palavecino, Penci e Ribotta (2020) observaram uma estabilidade da sinérese para amido de mandioca modificado por

acetilação e aumento na sinérese com modificação por esterificação e hidrólise ácida. Os autores concluem que a presença de grupos acetil previnem a reassociação das cadeias de amilose e, conseqüentemente, a liberação de água. Já a inclusão de cadeias hidrofóbicas durante a esterificação provoca um aumento significativo na sinérese, expulsando mais água. Trinh e Dang (2019) ressaltam também que a perda de cristalinidade resulta em aumento da sinérese.

A qualidade das raízes utilizadas para produção do amido e a forma de congelamento dos produtos ajuda a minimizar o efeito da sinérese. O amido extraído de raízes frescas apresenta menor sinérese e o aumento da taxa de congelamento dos produtos feitos a partir do polvilho azedo diminui a retrogradação dos géis em relação a produtos congelados por congelamento lento (ZHU, 2015).

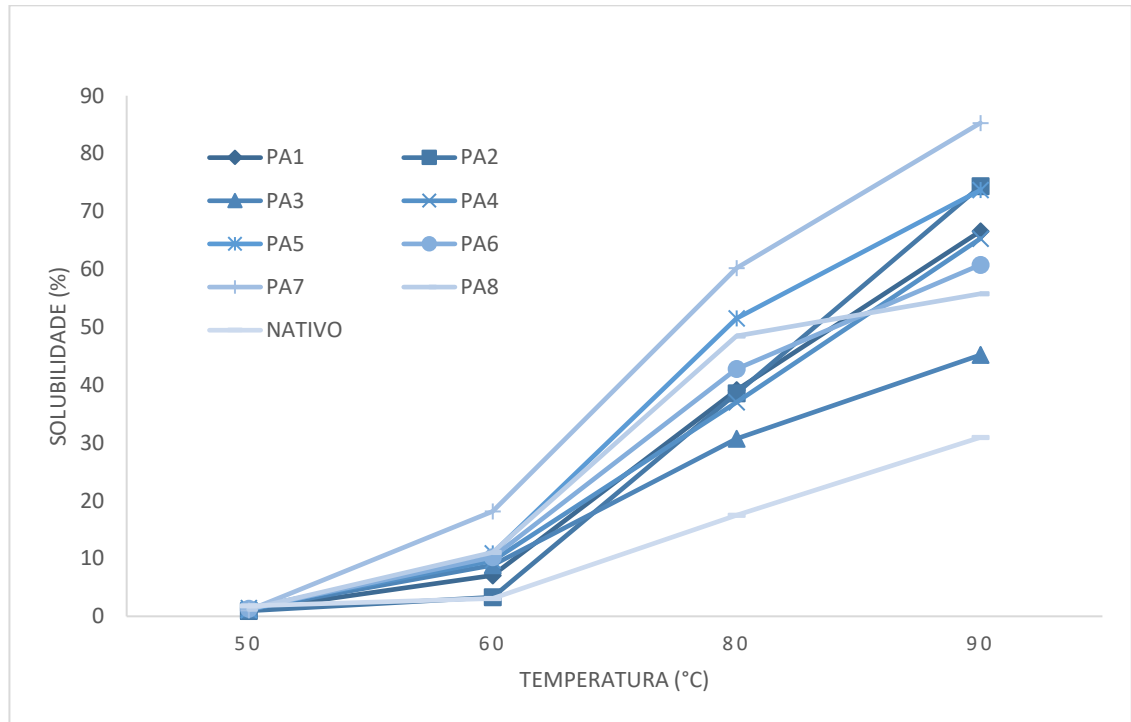
5.6 SOLUBILIDADE E PODER DE INTUMESCIMENTO

Solubilidade e poder de intumescimento são propriedades funcionais que influenciam os atributos sensoriais, de textura e a estabilidade de alimentos processados que utilizam o amido (BANGAR et al., 2022). A partir da Figura 9 é possível observar o aumento da solubilidade, tanto do amido nativo quanto dos polvilhos azedos, com o aumento da temperatura. Esse comportamento é esperado, devido ao aquecimento dos grânulos com excesso de água.

A solubilidade da amostra PA7 subiu de 1,04% a 50 °C para 85,29% a 90 °C, destacando-se por apresentar maior solubilidade entre as amostras de polvilho azedo. Dados disponíveis na literatura evidenciam que o tratamento ácido aumenta a solubilidade dos grânulos de amido, isso por que a acidez aumenta a fração de cadeias de baixo peso molecular com grupos hidroxila, o que facilita a solubilização em água morna (SINGH; SODHI; SINGH, 2009, MOHAMMADI NAFCHI et al., 2012). Essa amostra foi a que apresentou maior acidez total titulável (Tabela 6) e o maior teor de ácidos orgânicos (Tabela 5), indicando que sua modificação ocorreu em meio ácido. Muito provavelmente essa amostra passou por processo de fermentação e os ácidos gerados provocaram a hidrólise ácida que contribuiu para o aumento da solubilidade dos grânulos. Em contrapartida, as amostras PA3 e PA8, que apresentaram menor acidez (Tabela 6) e menor quantidade de ácidos orgânicos (Tabela 5) apresentaram menor solubilidade. PA3 apresentou a menor solubilidade

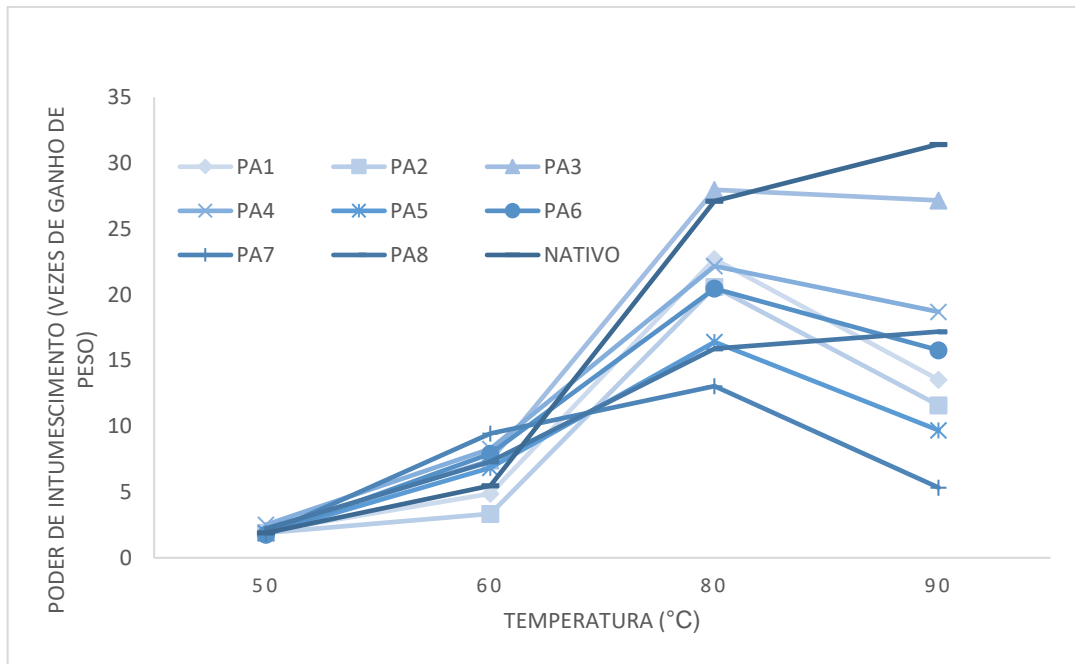
a 90 °C entre os polvilhos azedos (45,18%), seguida da PA8, com 55,75% de solubilidade a 90 °C.

Figura 9 – Solubilidade dos polvilhos azedos e do amido nativo



O poder de intumescimento representa o grau de inchaço granular do amido em excesso de água e os resultados estão apresentados na Figura 10. Em geral, as amostras tiveram um aumento no poder de intumescimento com o aumento da temperatura até os 80 °C, apresentando uma queda aos 90 °C. O amido nativo foi o único que apresentou aumento do poder de intumescimento mesmo em 90 °C. Observa-se também que os polvilhos azedos apresentaram menor poder de intumescimento que o amido nativo. Como os polvilhos azedos foram produzidos a partir de amidos nativos diferentes da amostra utilizada nesse trabalho, dificulta uma correta conclusão sobre o resultado. Entretanto, Remya, Jyothi e Sreekumar (2018) verificaram uma diminuição no poder de intumescimento com o aumento da concentração de ácido cítrico durante modificação de amidos de diferentes fontes. Para esse resultado observa-se uma relação inversa à solubilidade, amostras com maior quantidade de ácidos orgânicos apresentaram menor poder de intumescimento e amostras com menor teor de ácidos orgânicos, incluindo o amido nativo, apresentaram maior poder de intumescimento.

Figura 10 – Poder de intumescimento dos polvilhos azedos e do amido nativo



5.7 TEOR DE AMILOSE

O conteúdo de amilose ficou dentro do esperado para amidos de mandioca, variando de 19 a 24% (Tabela 7). Não houve diferença significativa entre o amido nativo e as amostras de polvilho azedo, entretanto essa não é uma característica que permite distinguir polvilhos doces de azedos (DÍAZ et al., 2018).

TABELA 7 – Concentração de amilose das amostras de polvilho azedo e amido nativo

| Amostra | Amilose (%) |
|---------|----------------------------|
| PA1 | 21,44 ^{ab} ± 0,93 |
| PA2 | 23,91 ^a ± 0,45 |
| PA3 | 21,10 ^{ab} ± 1,51 |
| PA4 | 22,05 ^{ab} ± 0,97 |
| PA5 | 21,87 ^{ab} ± 1,62 |
| PA6 | 19,37 ^b ± 0,87 |
| PA7 | 23,79 ^a ± 0,11 |
| PA8 | 20,98 ^{ab} ± 0,11 |
| Nativo | 19,62 ^{ab} ± 1,87 |

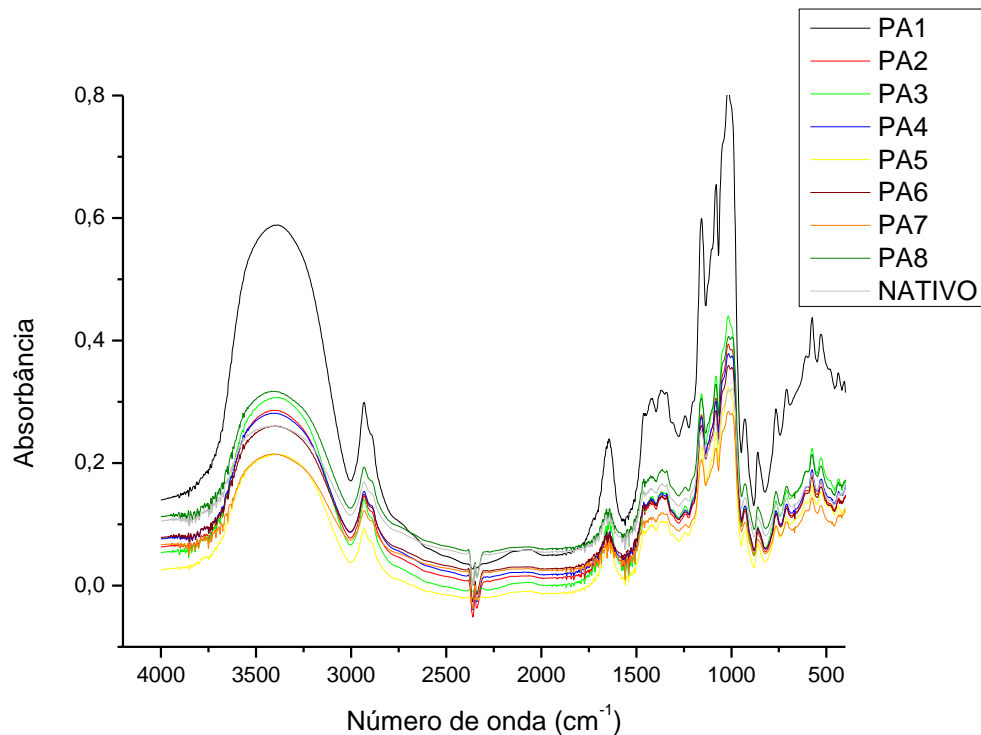
Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey).

A amostra PA6 destacou-se por apresentar o menor conteúdo de amilose em relação às demais amostras de polvilho azedo. Santos et al. (2021) observaram que o teor de amilose diminuiu depois da modificação ácida de amido de mandioca seguida por radiação UVC (modificação fotoquímica). Entretanto, a variação desse parâmetro está associada a outros fatores, como a variedade e condições de cultivo. Como as amostras são provenientes de fornecedores diferentes, de diferentes regiões do país, não é possível afirmar qual fator é responsável pela variação, a matéria-prima ou a forma de modificação do amido.

5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)

A partir dos espectros gerados em uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} (Figura 10) observa-se que os picos de transmitância são similares entre as amostras, inclusive do amido nativo. Entretanto, observa-se diferença nas intensidades de absorção da radiação.

FIGURA 10 – Espectro infravermelho das amostras de polvilho azedo e amido nativo na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}



O espectro é dividido em duas partes: região de impressão digital e região dos grupos funcionais. A primeira, vai de 400 a 1800 cm^{-1} e as bandas de absorção nessa região são específicas para cada molécula. Nessa região do espectro analisado (Figura 10), observa-se bandas próximas a 767 cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação C-C da ligação glicosídica α (1 – 4) (RAHAMAN et al., 2021). A segunda região compreende os comprimentos de onda de 1800 a 4000 cm^{-1} . A banda mais larga observada na região de 3400 cm^{-1} está associada a ligação O-H e os picos na região de 2900 cm^{-1} são do estiramento das ligações C-H. Segundo Demiate et al.(2000), a região de 1600 cm^{-1} está relacionada com a propriedade de expansão. Observa-se que o espectro da amostra PA1 apresenta maior intensidade nessa região, corroborando com a análise de expansão (Tabela 2), em que obteve o maior valor de volume específico entre as amostras.

5.9 REOLOGIA

5.9.1 Cisalhamento constante

O comportamento de escoamento das pastas de amido foi investigado a partir do teste de cisalhamento constante. Os dados de tensão de cisalhamento (σ) versus força de cisalhamento (γ) foram ajustados ao modelo Lei da Potência. O coeficiente de consistência (K), índice de comportamento do fluxo (n) e o coeficiente de determinação (R^2) para cada amostra de polvilho azedo e do amido nativo estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – Parâmetros da lei da Potência obtidos a partir dos dados experimentais da reologia com cisalhamento constante

| Amostra | Lei da Potência | | |
|---------|--------------------------|-----------|----------------|
| | K | n | R ² |
| PA1 | 5,11 ^b ± 0,65 | 0,43±0,01 | 0,9916 |
| PA2 | 5,10 ^b ±0,63 | 0,42±0,05 | 0,9978 |
| PA3 | 6,05 ^b ±1,04 | 0,41±0,15 | 0,9767 |
| PA4 | 7,72 ^b ±1,81 | 0,39±0,21 | 0,9877 |
| PA5 | 7,53 ^b ±0,06 | 0,33±0,00 | 0,9910 |
| PA6 | 4,03 ^b ±0,41 | 0,44±0,01 | 0,9893 |
| PA7 | 5,35 ^b ±0,82 | 0,35±0,02 | 0,9853 |
| PA8 | 6,25 ^b ±1,05 | 0,40±0,13 | 0,9870 |
| Nativo | 18,27 ^a ±1,93 | 0,39±0,26 | 0,9971 |

Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey).

O modelo ficou bem ajustado aos dados, com R² acima de 0,98 e todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, com valores do índice de comportamento do fluxo (n) abaixo de 1 (0,33 – 0,44). Isso significa que as pastas de amido se comportam como um gel ou um líquido muito viscoso quando em repouso, porém tendem a fluir melhor quando são submetidas a uma força de cisalhamento (LI et al., 2017). Tal comportamento é observado pois em repouso as moléculas se apresentam num estado muito desordenado e a força de cisalhamento tende a orientá-las na direção da força, diminuindo a viscosidade aparente (HOLDSWORTH, 1971).

Observa-se que o coeficiente de consistência (K) diminui em relação ao amido nativo, indicando que, independentemente do tipo de modificação utilizada, natural ou química, houve diminuição da viscosidade aparente das pastas. Isso também pode ser observado no resultado de RVA (Figura 6). Díaz et al. (2018) atribuem a diminuição de viscosidade de polvilhos fermentados naturalmente à ação enzimática microbiana e hidrólise ácida provocada pela formação de ácidos orgânicos no processo. Em amidos oxidados, ocorre a despolimerização das moléculas e em amidos modificados por ligação cruzada ocorre repulsão de cargas que contribuem para a diminuição da viscosidade aparente em relação ao amido nativo (AI; JANE, 2015).

A modificação da amostra PA6 indica que a estrutura da molécula foi mais afetada em relação às demais amostras, pois apresentou menor valor de K e maior

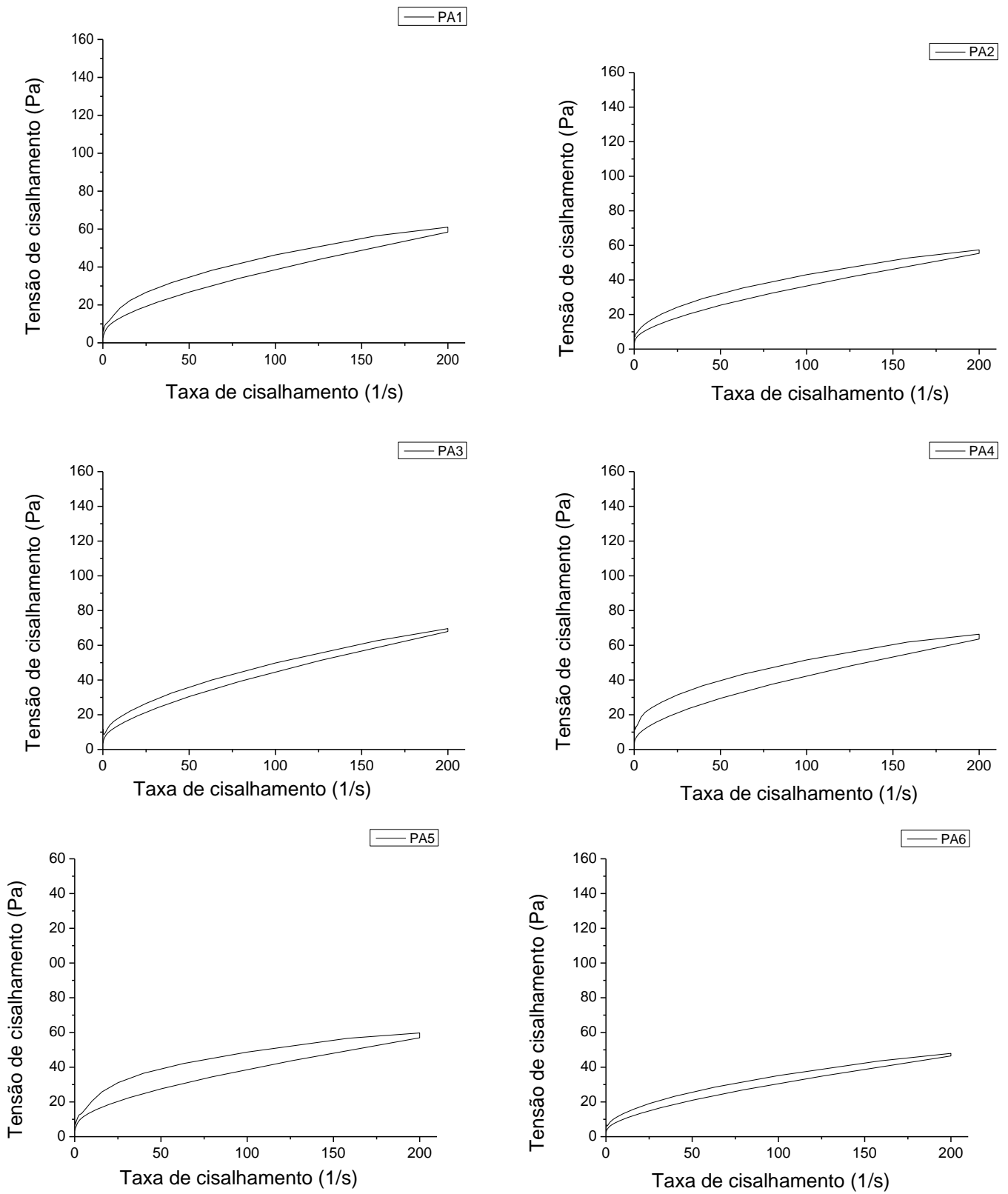
valor de n . Tal conclusão também foi observada por Wang et al. (2018) para amido de mandioca pré-gelatinizado por ultrassom, que apresentou viscosidade aparente menor do que o amido pré-gelatinizado apenas com fonte de calor .

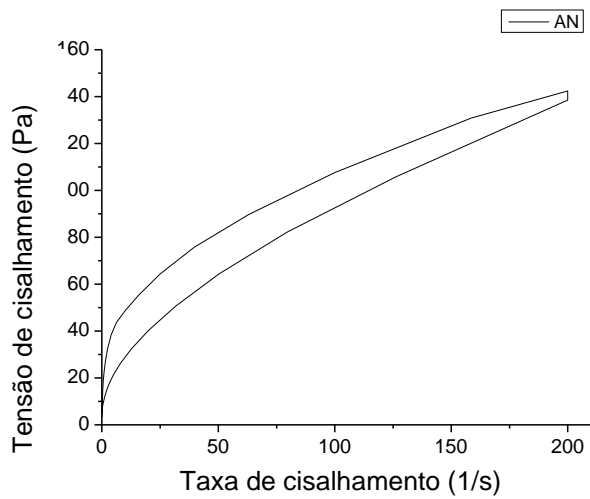
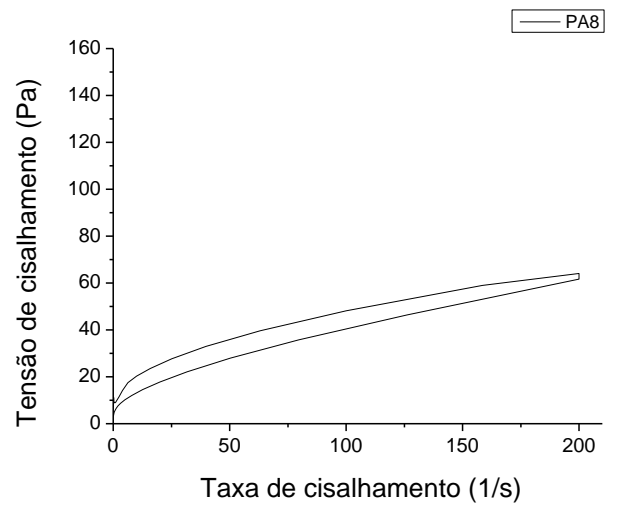
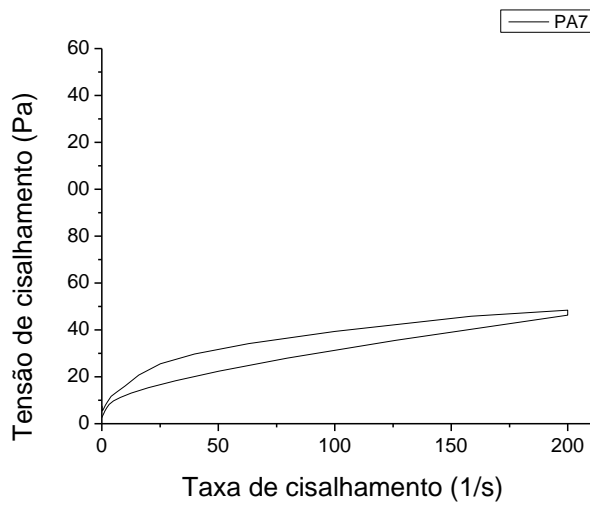
Li et al. (2017) modificaram amido de mandioca utilizando enzimas e verificaram matematicamente que a tensão necessária para iniciar o fluxo de escoamento diminuiu linearmente com o aumento do tempo de tratamento enzimático, indicando diminuição da viscosidade aparente das pastas.

Um comportamento tixotrópico foi observado em todas as amostras (Figura 11). Ou seja, houve um aumento do escoamento com o aumento da taxa de cisalhamento ao longo do tempo e com a diminuição da taxa de cisalhamento, diminuição do escoamento das pastas. Entretanto, há uma variação entre as curvas ascendentes e descendentes e a esse fenômeno atribui-se o nome de histerese, que pode ser calculado através da área entre as curvas (MATHIAS et al., 2013). Geralmente, uma maior área de histerese sugere uma maior destruição da estrutura do gel (JIANG et al., 2015).

Como a histerese do amido nativo foi muito maior do que os polvilhos azedos (observando-se a área entre as curvas), conclui-se que a modificação aumenta a resistência ao cisalhamento, reduzindo a perda de estrutura das pastas. Dentre as amostras, destacam-se a PA3 e PA6 com menor histerese. As amostras PA6 e PA7 se destacam por apresentarem menor tensão de cisalhamento em relação às demais, ou seja, para um mesmo gradiente de velocidade (200 s^{-1}), essas amostras necessitaram de uma força menor para se deslocarem entre as placas, indicando uma viscosidade menor.

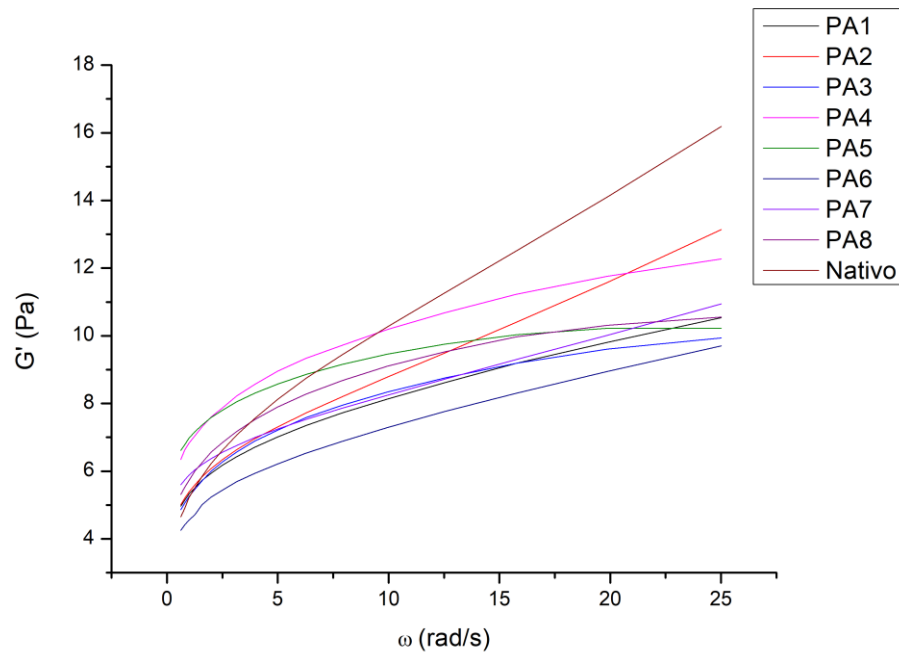
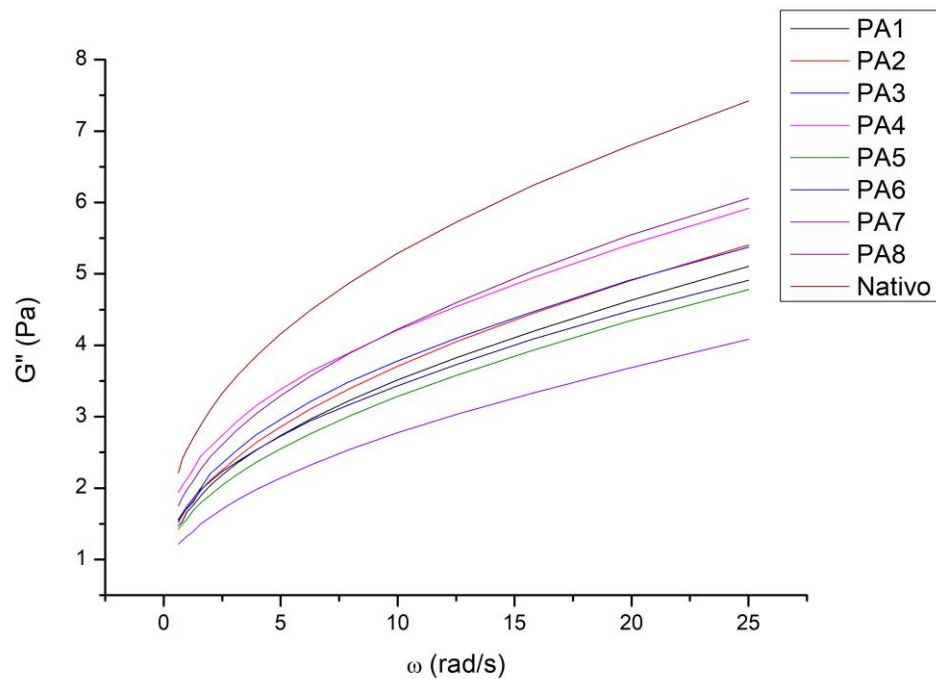
Figura 11 – Curvas de fluxo dos polvilhos azedos e do amido nativo





5.9.2 Reologia dinâmica

O teste de reologia dinâmica tem por objetivo avaliar a viscoelasticidade das pastas de amido. São quantificados o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω), apresentados nos reogramas (Figura 12 e Figura 13, respectivamente).

Figura 12 – Gráfico do módulo de armazenamento (G')Figura 13 – Gráfico do módulo de perda (G'')

O módulo de armazenamento mede o comportamento elástico do gel através da energia recuperada por ciclo de deformação e o módulo de perda mede a energia dissipada como calor por ciclo de deformação, representando o comportamento viscoso (Al; JANE, 2015). O aumento dos módulos de

armazenamento e de perda com o aumento da frequência angular indica uma estrutura de gel tipicamente fraca com natureza viscoelástica (LI et al., 2017).

Observa-se que todas as amostras apresentaram G' maior que o G'' , entretanto, ambos os módulos decaíram para os polvilhos azedos em relação ao amido nativo. Isso indica que a modificação do amido nativo de mandioca, independentemente da forma, enfraquece o gel. Wang et al. (2018) encontraram resultados semelhantes para amidos pré-gelatinizados de mandioca. Os autores atribuem a diminuição do módulo de armazenamento em relação ao amido nativo à perda da integridade dos grânulos e estrutura cristalina durante a pré-gelatinização, que induzem uma ligação mais fraca entre as cadeias de amido durante a formação do gel. Em contrapartida, Li et al. (2017) observaram o aumento na rigidez, viscoelasticidade e resistência dos géis de amidos de mandioca modificados por enzimas glucanas, indicando que o tratamento diminuiu o teor de amilose e estabilizou a rede do gel de amido.

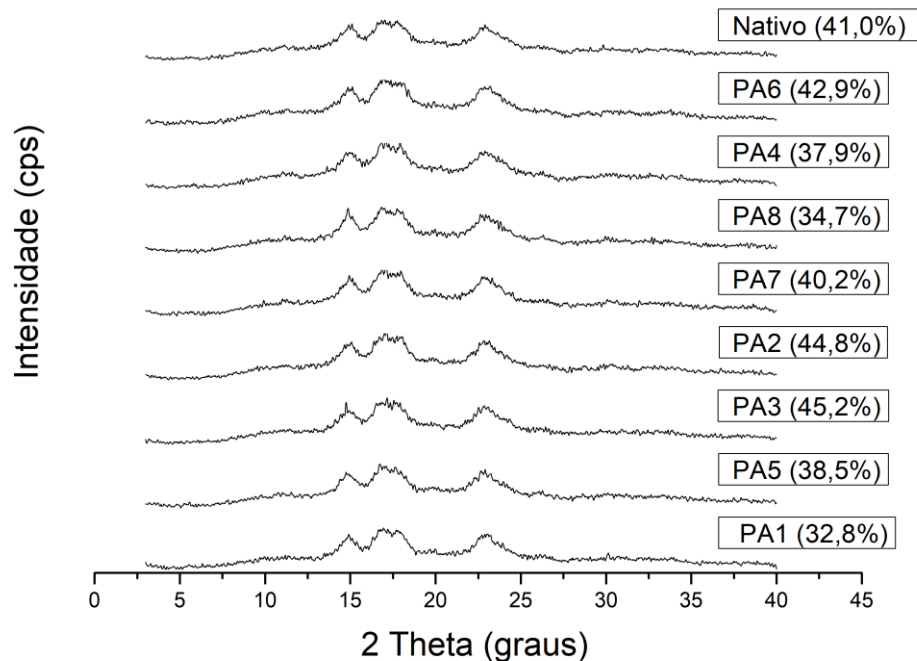
Díaz et al. (2018) observaram um incremento de G' para amido de mandioca fermentado naturalmente em laboratório em relação às marcas de polvilho azedo comerciais. Também observaram que o processo de secagem ao sol diminui a viscosidade do gel em relação aos amidos secos em estufa.

A amostra PA6 foi a que apresentou o menor índice de consistência (Tabela 8) e também o menor valor de G' , corroborando que o comportamento do gel dessa amostra é menos viscosa do que as demais.

5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras de polvilho azedo e do amido nativo apresentaram picos em 15, 17, 18 e 23° em 2θ (Figura 13), classificando-se no padrão A de cristalinidade (GARCIA et al., 2016).

Figura 13 – Padrões de difração de Raios - X



A cristalinidade relativa variou de 32,8% a 45,2% entre as amostras, porém os polvilhos azedos foram fabricados a partir de amidos de mandioca provenientes de fontes diferentes da amostra de amido nativo padrão e com métodos de modificação diferentes entre si. Garcia et. al (2016) observaram aumento na cristalinidade de polvilhos azedos com o aumento da acidez total titulável, indicando uma preferência dos ácidos orgânicos em degradar a região amorfa. Entretanto, com uma acidez acima de 6% a cristalinidade diminuiu, indicando início de degradação da região cristalina. A oxidação do polvilho azedo também ocorre principalmente na região amorfa, entretanto não resulta em mudança na cristalinidade em comparação com o amido nativo. Também não ocorre mudança na birrefringência dos grânulos de amidos oxidados (KUAKPETOON; WANG, 2001). Li et. al (2017) observaram aumento da cristalinidade relativa de amido de mandioca modificado com tratamento enzimático, que impede a introdução de pontos de ramificação nas duplas hélices, ajudando a conservar a estrutura cristalina.

5.11 PROPRIEDADES TÉRMICAS DE GELATINIZAÇÃO

As temperaturas inicial e final, bem como a entalpia de gelatinização das amostras obtidas através do DSC estão apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 – Propriedades térmicas dos polvilhos azedos

| Amostra | T ₀ (°C) | T _F (°C) | ΔH (J g ⁻¹) |
|---------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| PA1 | 61,0 ^b ±0,2 | 73,5 ^{abc} ±0,4 | 13,2 ^b ±0,3 |
| PA2 | 62,4 ^a ±0,5 | 74,7 ^a ±0,2 | 11,0 ^c ±0,5 |
| PA3 | 57,5 ^d ±0,2 | 71,5 ^{de} ±0,2 | 10,4 ^c ±0,3 |
| PA4 | 55,7 ^e ±0,2 | 71,4 ^{de} ±0,2 | 10,3 ^c ±0,3 |
| PA5 | 60,3 ^b ±0,3 | 72,5 ^{cd} ±1,5 | 15,5 ^a ±0,2 |
| PA6 | 56,5 ^e ±0,2 | 70,1 ^e ±0,6 | 7,7 ^d ±0,5 |
| PA7 | 55,8 ^e ±0,2 | 67,9 ^f ±0,3 | 6,9 ^e ±0,4 |
| PA8 | 59,1 ^c ±0,3 | 74,5 ^{ab} ±0,5 | 11,0 ^c ±0,2 |
| Nativo | 59,1 ^c ±0,6 | 72,8 ^{bcd} ±0,3 | 11,2 ^c ±0,5 |

Nota: Valores seguidos de letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a $p < 0,05$ (Tukey). T₀: temperatura *onset*; T_F: temperatura final; ΔH: entalpia de gelatinização.

Enquanto o RVA mede a temperatura de pasta quando o amido começa a inchar ao ser aquecido, nos primeiros acréscimos de viscosidade, o DSC só mede esse valor a partir do momento em que o amido perde a birrefringência e ordem cristalina durante o aquecimento (CAI et al., 2011). Por isso os valores de temperatura de pasta são maiores para o RVA (Tabela 4) em relação à temperatura inicial de gelatinização no DSC.

Vatanasuchart e colaboradores (2005) verificaram que T₀ tende a aumentar com o aumento do tempo de radiação em amidos de mandioca acidificados com ácido láctico. Também observaram que as amostras submetidas à radiação apresentaram um aumento da entalpia de gelatinização em relação àquelas secas apenas com ar quente. E quanto maior o tempo de exposição à radiação, maior o aumento da entalpia. Observa-se que apenas as amostras PA1 e PA5 apresentaram entalpia maior do que o amido nativo, sugerindo, portanto, que essas amostras foram submetidas à radiação por um período mais longo que as demais. Como a cor amarela na amostra PA1 foi muito baixa, evidenciada pelo parâmetro b* de cor (Tabela 3), pode-se concluir que essa radiação utilizada foi artificial, mas contribuiu para a propriedade de expansão.

5.12 CORRELAÇÃO DE PEARSON

A fim de entender melhor os resultados, uma matriz de correlação de Pearson foi utilizada. Na Tabela 10 estão os principais resultados. Números em negrito representam diferença significativa com $p < 0,05$.

TABELA 10 – Coeficientes de correlação de Pearson entre parâmetros selecionados

| | Total de ácidos | Ácido acético | Ácido Butírico | Sinérese | Setback | b* |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Ácido láctico | 0,99 p = 0,000 | 0,32 p = 0,395 | 0,84 p = 0,017 | 0,52 p = 0,148 | -0,54 p = 0,135 | 0,76 p = 0,017 |
| Ácido acético | 0,43 p = 0,243 | 1,00 - | 0,76 p = 0,127 | 0,90 p = 0,001 | -0,89 p = 0,001 | 0,44 p = 0,231 |
| Ácido butírico | 0,87 p = 0,005 | 0,55 p = 0,127 | 1,00 - | 0,57 p = 0,107 | -0,65 p = 0,060 | 0,88 p = 0,002 |
| Sinérese | 0,60 p = 0,087 | 0,90 p = 0,001 | 0,57 p = 0,107 | 1,00 - | -0,93 p = 0,000 | 0,50 p = 0,172 |
| Solubilidade | 0,67 p = 0,048 | 0,57 p = 0,109 | 0,56 p = 0,116 | 0,77 p = 0,016 | -0,87 p = 0,002 | 0,64 p = 0,062 |
| Intumescimento | -0,67 p = 0,050 | -0,62 p = 0,077 | -0,67 p = 0,048 | -0,71 p = 0,030 | 0,88 p = 0,002 | -0,65 p = 0,058 |
| Setback | -0,62 p = 0,073 | -0,89 p = 0,001 | -0,65 p = 0,060 | -0,93 p = 0,000 | 1,00 - | -0,61 p = 0,082 |
| b* | 0,81 p = 0,008 | 0,44 p = 0,231 | 0,88 p = 0,002 | 0,50 p = 0,172 | -0,61 p = 0,082 | 1,00 - |

Os resultados corroboram o que foi discutido para os resultados das análises. Observa-se que a quantidade total de ácidos é fortemente correlacionada com o ácido láctico e ácido butírico. Esses dois ácidos também se relacionam com a cor amarela dos amidos, representada pelo parâmetro b* de cor. O ácido acético, apesar de não ter boa correlação com a quantidade total de ácidos, apresenta correlação positiva forte com a sinérese e correlação negativa com o poder de intumescimento e setback. Como mencionado na discussão do poder de intumescimento, esse parâmetro está inversamente relacionado à acidez do amido, apresentando correlações negativas com todos os ácidos.

Com isso, é possível observar a influência dos ácidos orgânicos nas propriedades tecnológica dos polvilhos azedos, além de contribuir com a caracterização sensorial de tais produtos.

6 CONCLUSÃO

Observou-se uma diferença nas propriedades tecnológicas e de pasta entre os polvilhos azedos analisados, o que leva a conclusão que diferentes métodos de obtenção do produto foram empregados. Apesar dos dados coletados fornecerem informações importantes, em algumas análises fica difícil concluir qual método foi capaz de alterar tais características. Todas as amostras apresentaram padrão de cristalinidade tipo A, histerese e enfraquecimento do gel em relação ao amido nativo. Também não apresentaram diferença entre os picos de absorção de radiação no FTIR, contudo obtiveram variação na intensidade.

As amostras PA1, PA3 e PA8 apresentaram volume específico relativamente maior do que os demais polvilhos azedos (8,35; 8,00 e 7,29 mL g⁻¹, respectivamente), com o menor conteúdo de ácidos orgânicos (843,6; 723,3 e 607,1 mg kg⁻¹, respectivamente). Uma correlação positiva entre o parâmetro b* de cor e o conteúdo de ácido butírico (0,88) indica a alta luminosidade para essas amostras, provavelmente modificadas por um processo oxidativo.

O contrário é observado para as amostras PA2, PA4, PA5, PA6 e PA7, com alta concentração de ácidos orgânicos (1458,9; 2325,8; 1807,6; 2761,2 e 4021,5 mg kg⁻¹, respectivamente). Há uma correlação positiva do total de ácidos orgânicos com a sinérese (0,60) e com a cor amarela (0,81). Os resultados indicam que todas essas amostras passaram por um processo fermentativo, entretanto apresentaram diferenças entre si quanto às propriedades reológicas e de pasta.

Com isso, as amostras analisadas classificaram-se em dois grupos: polvilhos modificados possivelmente por processo oxidativo (PA1, PA3 e PA8) e polvilhos obtidos por método tradicional de fermentação (PA2, PA4, PA5, PA6 e PA7). Além disso, a quantidade, o tempo e o tipo de radiação aplicada às amostras deste último grupo interferiram também no comportamento tecnológico entre elas.

REFERÊNCIAS

- ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 451–458, 2003.
- ADITIVOS & INGREDIENTES. **Importância dos amidos modificados nos alimentos processados: ingrediente em perspectiva**. Disponível em: <http://insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/567.pdf> Acesso em: 08 fev 2021.
- AGUILAR, P. V.; QUESADA, Y. A.; MARÍN, R. L.; LEIVA, A. R. B. Artículo Características de calidad y digestibilidad in vitro del almidón agrio de yuca (*Manihot esculenta*) producido en Costa Rica Quality characteristics and in vitro digestibility of sour cassava (*Manihot esculenta*) starch produced in Costa Rica. **Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 3, p. 001–013, 2012.
- AI, Y.; JANE, J. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Starke**, v. 67, p. 213–224, 2015.
- ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott): Propriedades funcionais**. 2012, 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- ALONSO-GOMEZ, L.; NIÑO-LÓPEZ, A. M.; ROMERO-GARZÓN, A. M.; PINEDA-GOMEZ, P.; REAL-LOPEZ, A. DEL; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Physicochemical transformation of cassava starch during fermentation for production of sour starch in Colombia. **Starch/Starke**, v. 68, p. 1–9, 2016.
- AMPE, F.; SIRVENT, A.; ZAKHIA, N. Dynamics of the microbial community responsible for traditional sour cassava starch fermentation studied by denaturing gradient gel electrophoresis and quantitative rRNA hybridization. **International Journal of Food Microbiology**, v. 65, n. 1–2, p. 45–54, 2001.
- ANTHERO, A. G. DA S.; COMUNIAN, T. A.; BEZERRA, E. O.; HUBINGER, M. D. Barley Malt Esterification after Ultrasound and Stearic Acid Treatment: Characterization and Use as Stabilizing Agent in Oil-in-Water Emulsions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, p. 310–323, 2021.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478-484, 2007.
- AQUINO, A. C.; GERVIN, V.; AMANTE, E. Avaliação do processo produtivo de polvilho azedo em indústrias de Santa Catarina Evaluation of the sour cassava starch productive processing on factories of Santa Catarina State. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.
- BANGAR, S. P.; WHITESIDE, W. S.; SINGH, A.; ÖZOGUL, F.; GUPTA, A.; GAHLAWAT, S. K. Properties, preparation methods, and application of sour starches in the food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 121, n. December 2021, p. 44–58, 2022.

- BAUER, B. A.; KNORR, D. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinisation as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing. **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 329–334, 2005.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 23, de 14 de dezembro de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Regulamento técnico aditivos alimentares. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 27 out. 1997.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1, p. 368., 2005.
- BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca / Cassava Starch: Production and Use. In: **Starch**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. p. 541–568.
- BULÉON, A.; VÉRONÈSE, D. G.; PUTAUX, J. Self-Association and Crystallization of Amylose. **Australian Journal of Chemistry**, n. 60, p. 706–718, 2007.
- CAI, Y.; LIU, C.; WANG, W.; CAI, K. Differences in physicochemical properties of kernels of two rice cultivars during grain formation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 11, p. 1977–1983, 2011.
- CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Boletim da Mandioca**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/categoria/boletim-da-mandioca.aspx?mes=12&ano=2020>> Acesso em: 31 jan 2021.
- CHIEREGATO, B.; PATARO, G.; FERRARI, G.; ESTEVES, P.; AUGUSTO, D.; LE-BAIL, P.; LE-BAIL, A. Pulsed electric fields (PEF) treatment to enhance starch 3D printing application : Effect on structure , properties , and functionality of wheat and cassava starches. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 68, n. January, p. 102602, 2021.
- COÊLHO, J. D. Produção de mandioca – raiz, farinha e fécula. **Caderno Setorial ETENE**, v. 4, p. 1–11, 2019.
- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Food Hydrocolloids Form and functionality of starch. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.
- DEMIATE, I. M.; BARANA, A. C.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 131–135, 1999.
- 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.

- DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Características viscoamilográficas de amidos de mandioca quimicamente modificados. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 7–17, 2005.
- DENARDIN, C. C. 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.; ZAVAREZE, E. DA R.; HELBIG, E.; MOURA, F. A. DE; VARGAS, C. G.; CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 185–191, 2011a.
- DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R.; ELIAS, M. C.; HELBIG, E.; SILVA, D. O. DA; CIACCO, C. F. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 268–275, 2011b.
- DÍAZ, A.; DINI, C.; VIÑA, S. Z.; GARCÍA, M. A. Technological properties of sour cassava starches: Effect of fermentation and drying processes. **Lwt**, v. 93, n. December 2017, p. 116–123, 2018.
- DINIZ, I. P. **Caracterização tecnológica do polvilho azedo produzido em diferentes regiões do estado de Minas Gerais**. 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA. **Base de dados dos produtos**. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/index_pdf.htm> Acesso em: 30 jul 2022.
- FAN, Y.; PICCHIONI, F. Modification of starch: A review on the application of “green” solvents and controlled functionalization. **Carbohydrate Polymers**, v. 241, n. April, 2020.
- FELIPE, F. I. **Produção e consumo de fécula de mandioca no Brasil**. CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, 2019. Disponível em <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniao-cepea/producao-e-consumo-de-fecula-de-mandioca-no-brasil.aspx>> Acesso em: 26 jan 2021.
- FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. **Brasil Food Trends 2020**. Disponível em: <http://www.brazilfoodtrends.com.br/Brasil_Food_Trends/index.html> Acesso em: 08 fev 2021.
- FIGUEROA, C.; DAVILA, A. M.; POURQUIÉ, J. Lactic acid bacteria of the sour cassava starch fermentation. **Letters in Applied Microbiology**, v. 21, p. 126–130, 1995.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Food Outlook: Biannual Report on Global Food Markets**. Novembro, 2017

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Save and grow: Cassava – a guide to sustainable production intensification**. Rome, 2013.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Amidos**. nº. 35, p. 35–56, 2015. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/499.pdf>>. Acesso em: 29 mai 2021.

GARCIA, M. C.; FRANCO, C. M. L.; JÚNIOR, M. S. S.; CALIARI, M. Structural characteristics and gelatinization properties of sour cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 919–926, 2016.

GARRIDO, L. H.; SCHNITZLER, E. Physicochemical properties of cassava starch oxidized by sodium hypochlorite. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. October, p. 2640–2647, 2014.

GOVERNO DO PARANÁ. Agência de notícias do Paraná. **Indústria produz 70% da fécula de mandioca do País**. Disponível em <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=110002&tit=Industria-paranaense-produz-70-da-fecula-de-mandioca-do-Pais>> Acesso em: 07 mar 2021.

GROXKO, M. **Mandioca: análise de conjuntura. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento**. Departamento de Economia Rural – DERAL. Disponível em <http://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2019-12/Mandioca%202020.pdf> Acesso em: 22 fev 2021.

GUIDA, C.; AGUIAR, A. C.; CUNHA, R. L. ScienceDirect Green techniques for starch modification to stabilize Pickering emulsions: a current review and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 52–61, 2021.

HAN, Z.; AN, X.; FU, N.; JUAN, S.; DONG, X.; KENNEDY, J. F. Effects of pulsed electric field treatments on some properties of tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 1012–1017, 2012.

HEE, J.; JEONG, G. A.; JIN, H.; JOO, C. Impact of esterification with malic acid on the structural characteristics and in vitro digestibilities of different starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 174, p. 540–548, 2021.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v.2, n.4, p.393-418, 1971.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253–267, 2001.

HSIEH, C.; LIU, W.; WHALEY, J. K.; SHI, Y. Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches – A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, n. November 2018, p. 225–234, 2019.

HUANG, Z.; XIE, X.; CHEN, Y. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1–2, p. 73–79, 2008.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Procedimentos e determinações gerais. In: _____ (Ed.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo:

Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 83–158.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção agrícola municipal**. Disponível em

<<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>> Acesso em: 07 mai 2022.

JANETE, M.; MARCON, A.; CRISTINA, G.; VIEIRA, N.; SIMAS, K. N. DE; SANTOS, K.; VIEIRA, M. A.; DIAS, R.; CASTANHO, D. M.; AMANTE, R. Effect of the Improved Fermentation on Physicochemical Properties and Sensorial Acceptability of Sour Cassava Starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. November, p. 1073–1081, 2007.

JANE, J.; CHEN, Y. Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch. **Cereal Chemistry Journal**, v. 76, n. 5, p. 629–637, 1999.

JIANG, B.; LI, W.; HU, X.; WU, J.; SHEN, Q. Rheology of Mung Bean Starch Treated by High Hydrostatic Pressure. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 1, p. 81–92, 2015.

JYOTHI, A. N.; MOORTHY, S. N.; RAJASEKHARAN, K. N. Effect of Cross-linking with Epichlorohydrin on the Properties of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch/Starke**, v. 58, p. 292–299, 2006.

JYOTHI, A. N.; MOORTHY, S. N.; RAJASEKHARAN, K. N. Studies on the synthesis and properties of hydroxypropyl derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 1964–1972, 2007.

KANATT, S. R. Irradiation as a tool for modifying tapioca starch and development of an active food packaging film with irradiated starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 173, n. March, 2020.

KHURSHIDA, S.; DAS, M. J.; DEKA, S. C.; SIT, N. Effect of dual modification sequence on physicochemical, pasting, rheological and digestibility properties of cassava starch modified by acetic acid and ultrasound. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 188, p. 649–656, 2021.

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

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

LI, Y.; LI, C.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, Z. **Effect of modification with 1,4- α -glucan branching enzyme on the rheological properties of cassava starch** **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

MATHIAS, T. R. DOS S.; ANDRADE, K. C. S.; ROSA, C. L. DA S.; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian**

Journal of Food Technology, v. 16, n. 1, p. 12–20, 2013.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; SILVA CARVALHO FILHO, M. A. DA; LANDI FRANCO, C. M.; DEMIATE, I. M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná state, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 3, p. 701–713, 2009.

MOHAMMADI NAFCHI, A.; ROBAL, M.; CHENG, L. H.; TAJUL, A. Y.; KARIM, A. A. Physicochemical, thermal, and rheological properties of acid-hydrolyzed sago (*Metroxylon sagu*) starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 135–141, 2012.

PALAVECINO, P. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D. Impact of chemical modifications in pilot-scale isolated sorghum starch and commercial cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 521–529, 2019.

PEREIRA, J. M.; AQUINO, A. C. M. D. S.; OLIVEIRA, D. C. DE; ROCHA, G.; FRANCISCO, A. DE; BARRETO, P. L. M.; AMANTE, E. R. Characteristics of cassava starch fermentation wastewater based on structural degradation of starch granules. **Ciência Rural**, v. 46, n. 4, p. 732–738, 2016.

RAHAMAN, A.; KUMARI, A.; ZENG, X. A.; ADIL FAROOQ, M.; SIDDIQUE, R.; KHALIFA, I.; SIDDEEG, A.; ALI, M.; FAISAL MANZOOR, M. Ultrasound based modification and structural-functional analysis of corn and cassava starch. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 80, n. October, p. 105795, 2021.

REMYA, R.; JYOTHI, A. N.; SREEKUMAR, J. Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, n. May, p. 29–38, 2018.

RYU, G. H.; NEUMANN, P. E.; WALKER, C. E. Pasting of Wheat Flour Extrudates Containing Baking Ingredients. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 3, p. 567–573, 1993.

SANTOS, T. P. R. DOS; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M.; CABELLO, C. Study and application of photo-modified cassava starch with lactic acid and UV-C irradiation. **Lwt**, v. 139, n. April 2020, 2021.

SINGH, H.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Structure and functional properties of acid thinned sorghum starch. **International Journal of Food Properties**, v. 12, n. 4, p. 713–725, 2009.

TRINH, K. S.; DANG, T. B. Structural, Physicochemical, and Functional Properties of Electrolyzed Cassava Starch. **International Journal of Food Science**, v. 2019, p. 1–8, 2019.

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, n. 1, p. 80–87, 2005.

WANG, X.; WANG, H.; SONG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Understanding the structural characteristics, pasting and rheological behaviours of pregelatinised cassava starch. **International Journal of Food Science and Technology**, p. 1–8,

2018a.

WANG, X.; WANG, H.; SONG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Understanding the structural characteristics, pasting and rheological behaviours of pregelatinised cassava starch. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 9, p. 2173–2180, 2018b.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

LI, Z.; WEI, C. Morphology, structure, properties and applications of starch ghost: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 2084–2096, 2020.

LIU, R.; SUN, W.; ZHANG, Y.; HUANG, Z.; HU, H.; ZHAO, M. Development of a novel model dough based on mechanically activated cassava starch and gluten protein: Application in bread. **Food Chemistry**, v. 300, n. February, p. 125196, 2019.

LUK, E.; SANDOVAL, A. J.; COVA, A.; MÜLLER, A. J. Anti-plasticization of cassava starch by complexing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 659–664, 2013.

MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo 1. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 139–143, 2001.

MANCHUN, S.; NUNTHANID, J.; LIMMATVAPIRAT, S.; SRIAMORNSAK, P. Effect of Ultrasonic Treatment on Physical Properties of Tapioca Starch. **Advanced Materials Research**, v. 506, p. 294–297, 2012.

MANIGLIA, B. C.; CASTANHA, N.; ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Emerging technologies to enhance starch performance. **Current Opinion in Food Science**, v. 37, p. 26–36, 2021.

MASON, W. R. Starch Use in Foods. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. p. 745–795.

MEI, J.; ZHOU, D.; JIN, Z.; XU, X.; CHEN, H. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378–384, 2015.

MINAKAWA, A. F. K.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; MALI, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. **Food Chemistry**, v. 283, p. 11–18, 2019.

MONROY, Y.; RIVERO, S.; GARCÍA, M. A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 42, n. November 2017, p. 795–804, 2018.

MOORTHY, S. N.; SAJEEV, M. S.; ANISH, R. J. Functionality of Tuber Starches. In: **Starch in Food**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. p. 421–508.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.

NUNES, O.L.G.S.; CEREDA M. P. Metodologia para avaliação da qualidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). In: **Congresso Brasileiro de Mandioca**, Salvador, 1994.

NUNES, O. L. G. S. **Avaliação de parâmetros relacionados à expansão da fécula de mandioca ácido-modificada e irradiada com ultravioleta**. 1999. 87p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 1999.

PAES, T.; LEONEL, M.; MARTHA, M. Study and application of photo-modified cassava starch with lactic acid and UV-C irradiation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 139, 2021.

PALAVECINO, P. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D. Effect of Sustainable Chemical Modifications on Pasting and Gel Properties of Sorghum and Cassava Starch. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, p. 112–120, 2020.

PÉREZ, S.; BERFORT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Starke**, n. 62, p. 389–420, 2010.

PFISTER, B.; ZEEMAN, S. C. Formation of starch in plant cells. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 73, n. 14, p. 2781–2807, 2016.

POLA JÚNIOR, A. C. **Análise do processo de produção do polvilho azedo**. 2013, 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2013.

QI, Q.; HONG, Y.; ZHANG, Y.; GU, Z.; CHENG, L.; LI, Z. International Journal of Biological Macromolecules Combinatorial effect of fermentation and drying on the relationship between the structure and expansion properties of tapioca starch and potato starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 965–973, 2020.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Carboidratos. In: RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. (Eds.). **Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. p. 33–84.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SANCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; CEBALLOS, H.; ZHAO, S.; ZHANG, P.; DUFOUR, D. Molecular and supra-molecular structure of waxy starches developed from cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1451–1462, 2013.

SÁNCHEZ, T.; SALCEDO, E.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D.; MAFLA, G.; MORANTE, N.; CALLE, F.; PÉREZ, J. C.; DEBOUCK, D.; JARAMILLO, G.; XIMENA MORENO, I. Screening of Starch Quality Traits in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch/Starke**, v. 61, p. 12–19, 2009.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of

physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 446–453, 2010.

SCHMITZ, C. S. **Avaliação do dihidroxipropilamido (DHPA) obtido a partir do amido de mandioca comparativamente ao hidroxipropilamido (HPA) e aos amidos nativos de milho e de mandioca**. 2004, 71 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHMITZ, C. S.; SIMAS, K. N. DE; SANTOS, K.; JOÃO, J. J.; AMBONI, R. D. DE M. C.; AMANTE, E. R. Cassava starch functional properties by etherification – hydroxypropylation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 2003, p. 681–687, 2006.

SCHOCH, J. C. Iodimetric determination of amylose. Potentiometric titration Standard methods. In: WHISTLER, R. L. (Ed.). **Methods in Carbohydrate Chemistry**. London: Academic Press, v. 4, 1964.

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. 2, p. 219–231, 2003.

STARLING, C. A. Otimização dos Parâmetros de Produção do Amido de Mandioca Fermentado. **Revista Processos Químicos**, p. 295–312, 2016.

STUTE, R.; KLINGLER, R. W.; BOGUSLAWSKI, S.; ESHTIAGHI, M. N.; KNORR, D.; GERMANY, B. Effects of High Pressures Treatment on Starches. **Starch/Starke**, v. 42, n. 1995, p. 200–206, 1996.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS (TBCA). **Universidade de São Paulo (USP)**. Food Research Center (FoRC). Versão 7.1. São Paulo, 2020. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tbca>. Acesso em: 22 fev 2021.

TAKIZAWA, F. F.; DE OLIVEIRA DA SILVA, G.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 921–931, 2004.

TAPPIBAN, P.; YING, Y.; PANG, Y.; SRAPHET, S.; SRISAWAD, N.; SMITH, D. R.; WU, P.; TRIWITAYAKORN, K.; BAO, J. Gelatinization, pasting and retrogradation properties and molecular fine structure of starches from seven cassava cultivars. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 831–838, 2020.

TEIXEIRA, B. S.; GARCIA, R. H. L.; TAKINAMI, P. Y. I.; MASTRO, N. L. Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 142, n. August 2017, p. 44–49, 2018.

VANDEPUTTE, G. E.; DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 245–

266, 2004.

YANGCHENG, H.; GONG, L.; ZHANG, Y.; JANE, J. L. Physicochemical properties of Tibetan hull-less barley starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 525–531, 2016.

ZHU, F. Modifications of starch by electric field based techniques. **Trends in Food Science & Technology**, v. 75, n. November 2017, p. 158–169, 2018.