



RAUL ANTÔNIO VIANA MADEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
DETERMINAÇÃO DA EXPANSÃO DE AMIDO
DE MANDIOCA**

**LAVRAS-MG
2017**

RAUL ANTÔNIO VIANA MADEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA
EXPANSÃO DE AMIDO DE MANDIOCA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Joelma Pereira
Orientadora

**LAVRAS-MG
2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Madeira, Raul Antônio Viana.

Desenvolvimento de método para determinação da expansão de
amido de mandioca / Raul Antônio Viana Madeira. - 2017.

121 p.

Orientador(a): Joelma Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.
Bibliografia.

1. Polvilho. 2. Fécula. 3. Qualidade Tecnológica. I. Pereira,
Joelma . . II. Título.

RAUL ANTÔNIO VIANA MADEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
EXPANSÃO DE AMIDO DE MANDIOCA**

Tese apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 12 de maio de 2017.

Dr. Ivana Aparecida da Silveira UNILAVRAS

Dr. Rosemary Glauberto Fonseca Alvarenga Pereira UFLA

Dr. Hélia Alves de Mendonça MAPA

Dr. Élberis Pereira Botrel UFLA

Dra. Joelma Pereira

Orientadora

LAVRAS – MG

2017

Há cinco pessoas especiais na minha vida.
A minha noiva Karyn Carolina Coutinho, para mim simplesmente Carol; por
acreditar em mim, me apoiar e por confirmar que:
“Por traz de um grande homem existe sempre uma grande mulher!” Te amo!
A Tia Carminha (in memorian), Tia Tita (in memorian) e Tio Pedro (in
memorian) porque eles foram meu exemplo, meu alicerce, minha luz no fim do
túnel. Por eles acreditei até o fim! Triste sou por não tê-los comigo neste fim,
mas feliz por tê-los dentro de mim.
Por fim, ao meu avô materno Vovô Ciro.
Por estranho que pareça ele nunca acreditou na profissão que escolhi para
mim, mas apesar de tudo, ao contrário do que ele próprio imaginava, ele me
ensinou o gosto pelo trabalho, pela terra e pelos frutos dela.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente. Obrigado Senhor!

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Departamento de Ciência dos Alimentos e à Universidade Federal de Lavras pela estrutura e acolhimento.

A minha Orientadora Joelma Pereira, pelo apoio, paciência, carinho, companheirismo, atenção, amizade, humanidade, compreensão. Muito obrigado pelo apoio nas horas difíceis, pelos conselhos e por me conceder sua amizade.

Aos técnicos Creuza, Lucilene, Constantina (Tina), Cidinha e Ana Alice, pelo apoio, atenção, carinho e amizade. Por me fazerem rir nos momentos de desespero e tornarem os dias mais leves.

Aos professores do Departamento de Ciência dos Alimentos pela contribuição e pelas orientações providenciais.

A amizade, apoio e por tudo mais que os amigos e amigas do Núcleo de Estudos em Amiláceos e Panificação (NEAPAN) e do Laboratório de Grãos, Raízes e Tubérculos me ofereceram. Obrigado por estarem comigo nesta jornada!!

Agradeço também à Thaianá, Larissa, Leonardo, Giulia, Isabela, Kátia, Raí e Sabrina por estarem comigo nesta reta final, por estarem comigo nos finais de semana, por me ouvirem, por me apoiarem e pela paciência dispensada. Amo vocês!!

Agradeço também aos amigos de Lavras e do curso, sintam-se abraçados e homenageados, muito obrigado pelas noites de descontração, por me ouvirem e serem companheiros. Sem vocês não teria conseguido tornar esta jornada menos árdua.

Agradeço a minha família (Pai, Mãe, Carol e Pedro) pelo apoio e por acreditarem em mim sempre. Agradeço especialmente a minha avó Maria, a Maria mãe, a Maria avó, a Maria Maria, a maior Maria das Marias. Obrigado por sempre me abraçar e sempre me levantar com sua sabedoria.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com a minha caminhada, com o meu crescimento como profissional e como pessoa.

RESUMO

A qualidade dos produtos derivados do polvilho é prejudicada pelos desvios de qualidade de suas matérias primas. Associa-se essas falhas à falta de controle no seu processamento, nas etapas de secagem ao sol e fermentação natural, no caso do polvilho azedo. Quando deseja-se melhorar a produção e a qualificação do polvilho, o principal problema é encontrar índices que descrevam de forma fácil a qualidade do produto, podendo-se citar, para tal, a expansão do polvilho. A determinação dessa expansão em um forno micro-ondas parece ser uma alternativa interessante para determinar esta propriedade, sendo que caso o sucesso seja alcançado, haverá grande economia de tempo e energia. Esse experimento teve como objetivos: coletar amostras de amidos comercializados como “polvilho doce” e “polvilho azedo” disponíveis no mercado mineiro; analisá-las para compreender algumas relações entre propriedades físico-químicas e tecnológicas; estabelecer indicadores que possam ser empregados na produção e comercialização; propor uma metodologia confiável para determinar a propriedade de expansão de amidos. Foram coletadas 17 amostras de amido de mandioca comercializadas no Estado de Minas Gerais como polvilho doce e polvilho azedo. Determinou-se a composição centesimal, parâmetros de cor, expansão, acidez, pH, densidade absoluta, índice de absorção de água e índice de solubilidade. Os parâmetros com diferenças foram usados na tentativa de propor uma classificação de amidos comercializados como polvilhos. Procedeu-se a validação da metodologia de expansão em forno de micro-ondas por meio de ensaios de exatidão, precisão e robustez. A composição química dos amidos comercializados como polvilho doce e azedo não é um parâmetro passível de utilização para determinar diferenças entre os amidos. O volume específico, a claridade, a acidez titulável, o pH, o IAA e o ISA são parâmetros importantes a se considerar no estabelecimento de indicadores e diferenças entre os amidos comercializados. Não foi possível classificar as amostras em polvilho doce e azedo, porém foi possível estabelecer uma classificação em função do volume específico das amostras analisadas, e determinar a expansão de amidos utilizando micro-ondas. A metodologia proposta apresentou-se precisa, robusta e com exatidão próxima à de outras metodologias. Vale ressaltar que o método é rápido, tornando-se uma alternativa viável para uso em indústrias amiláceas de qualquer porte.

Palavras-chave: Qualidade tecnológica. Polvilho azedo. Polvilho doce. Micro-ondas.

ABSTRACT

The quality of products derived from the cassava starch is impaired by the quality deviations of their raw materials. These failures are associated to lack of control in their processing, in the drying stages over the sun and natural fermentation, in the case of sour cassava starch. When it is desired to improve the production and the qualification of the starch, the main problem is to find indexes that easily describe the quality of the product, being possible to mention, for this, the expansion of the starch. The determination of this expansion in a microwave oven seems to be an interesting alternative to determine this property, and if success is achieved, there will be great savings of time and energy. This experiment had the follows objectives: to collect samples of starch marketed as "cassava starch" and "sour cassava starch" available in the market of Minas Gerais; Analyze them to understand some relations between physical-chemical and technological properties; Establish indicators that can be used in production and marketing; Propose a reliable methodology to determine the property of starch expansion. Seventeen samples of cassava starch marketed in the State of Minas Gerais were collected as cassava starch and sour cassava starch. The centesimal composition, color parameters, expansion, acidity, pH, absolute density, water absorption index and solubility index were determined. The parameters with differences were used in an attempt to propose a classification of commercial starches as cassava starches. The microwave oven expansion methodology was validated through tests of accuracy, precision and robustness. The chemical composition of starch marketed as cassava starch and sour cassava starch is not a usable parameter for determining differences between starches. The specific volume, clarity, titratable acidity, pH, WAI and WSI are important parameters to consider when establishing indicators and differences between marketed starches. It was not possible to classify the samples in cassava starch and sour cassava starch, but it was possible to establish a classification according to the specific volume of the analyzed samples, and to determine the expansion of starches using microwave oven. The methodology proposed was accurate, robust and with close accuracy to other methodologies. It is noteworthy that the method is fast, making it a viable alternative for use in any starchy industries.

Keywords: Technological quality. Sour cassava starch. Sweet cassava starch. Microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Índice de absorção de água de alguns amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.....	69
Figura 2 - Índice de solubilidade em água de alguns amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.....	69
Figura 3 - Dendograma dos amidos comercializados no Estado de Minas Gerais como polvilho.....	71
Figura 4 - Análise de componentes principais de parâmetros físico-químicos de amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.....	74
Figura 5 - Posicionamento das amostras no prato do forno micro-ondas.....	94
Figura 6 - Mapeamento do aquecimento gerado pela exposição de água às micro-ondas do forno em diferentes pontos.....	102
Figura 7 - Otimização do fator perda de peso na fase 1 do planejamento experimental.....	103
Figura 8 - Otimização do fator volume aparente na fase 1 do planejamento experimental.....	104
Figura 9 - Otimização do fator volume específico na fase 2 do planejamento experimental com pré-gelatinização em 4 minutos na potência 65W.....	105
Figura 10 - Otimização do fator volume específico na fase 2 do planejamento experimental com pré-gelatinização em 5 minutos na potência 65W.....	105
Figura 11 - Posicionamento correto das esferas de massa no prato do forno micro-ondas.....	107
Figura 12 - Expandidos de amidos* produzidos seguindo o protocolo do método proposto.....	111
Figura 13 - Expandidos de amidos* produzidos seguindo o protocolo do método prático.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proposta de classificação para o polvilho azedo produzido no Brasil.	25
Tabela 2 - Codificação das amostras de polvilho considerados no estudo.	55
Tabela 3 - Características físicas e químicas de amostras de amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais*.	60
Tabela 4 - Características tecnológicas de alguns dos amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais.	63
Tabela 5 - Parâmetros de cor de amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais.	67
Tabela 6 - Classificação de amidos comercializados como polvilho quanto ao seu volume específico.	74
Tabela 7 - Níveis dos fatores do DCC 2 ² e seus respectivos valores reais.	95
Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental DCC 2 ² com os valores codificados e reais entre parênteses dos fatores tempo e potência real.	95
Tabela 9 - Níveis dos fatores do DCCR 2 ² e seus respectivos valores reais.	96
Tabela 10 - Matriz do planejamento experimental DCCR 2 ² com os valores codificados e reais entre parênteses dos fatores tempo e potência real.	97
Tabela 11 - Codificação das amostras de polvilho considerados no estudo.	98
Tabela 12 - Volume específico médio* de polvilhos avaliados pelo método instrumental, método prático e método proposto.	108
Tabela 13 - Repetibilidade do método proposto de determinação de expansão.	112
Tabela 14 - Precisão intermediária do método proposto de determinação de expansão.	112
Tabela 15 - Reprodutibilidade do método proposto de determinação de expansão.	112
Tabela 16 - Robustez do método proposto de determinação de expansão.	114
Tabela 17 - Potências indicadas no visor do forno micro-ondas (LG, modelo MS3047G, Brasil) versus potência real.	121
Tabela 18 - Fatores e codificações usadas no planejamento experimental para as variáveis perda de peso e volume aparente.	122
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente perda de peso (g).	123
Tabela 20 - Coeficientes de regressão para a variável dependente perda de peso (g).	123
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume aparente (cm ³).	124
Tabela 22 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume aparente (cm ³).	124

Tabela 23 - Fatores e codificações usados no planejamento experimental para a variável volume aparente (cm^3g^{-1}).	125
Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).	126
Tabela 25 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).	126
Tabela 26 - Fatores e codificações usados no planejamento experimental para a variável volume aparente (cm^3g^{-1}).	127
Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).....	128
Tabela 28 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).....	128

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: PADRÕES TÉCNICOS PARA AMIDOS COM EXPANSÃO	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	16
2.1 Generalidades sobre a cultura da mandioca e seus produtos	16
2.2 Qualidade tecnológica: limites e padrões técnicos legais mundiais	20
2.3 Avanços tecnológicos: amido modificado	27
2.4 Gelatinização e expansão do amido: forno convencional e forno micro-ondas	29
REFERÊNCIAS	34
CAPITULO 2: CARACTERIZAÇÃO DOS POLVILHOS E IDENTIFICAÇÃO DE DIFERENÇAS FUNDAMENTAIS	44
1 INTRODUÇÃO	46
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	48
3 MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1 Proposta de classificação de amidos comercializados como polvilho	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Proposta de classificação de amidos comercializados como polvilho	70
5 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	76
CAPITULO 3: DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO DE EXPANSÃO	83
1 INTRODUÇÃO	85
2 REFERENCIAL TEÓRICO	87
3 MATERIAL E MÉTODOS	93
3.1 Planejamento experimental – Fase 1	94
3.2 Planejamento experimental - Fase 2	96
3.3 Análises estatísticas dos Planos experimentais	97
3.4 Validação do método	98
3.5 Análise estatística da Validação	100
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1 PROTOCOLO EXPANSÃO DE POLVILHO – MÉTODO PROPOSTO	106
4.2 Validação	107
5 CONCLUSÃO	116
REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE A	121
APÊNDICE B	122

CAPÍTULO 1

PADRÕES TÉCNICOS PARA AMIDOS COM EXPANSÃO

1 INTRODUÇÃO

Amplamente difundida entre os países latinos, africanos e sul asiáticos, a mandioca é uma cultura tropical e suas raízes são usadas tanto na alimentação humana quanto animal. A produção mundial de mandioca atingiu cerca de 275 milhões de toneladas em 2013, já o Brasil, apresentou uma produção de 21 milhões de toneladas no mesmo ano (FAOSTAT, 2016). O maior consumidor *per capitate* mandioca não processada está no continente africano. Além da mandioca não processada, outros produtos são derivados dessa raiz e também apresentam importância econômica, nutricional e cultural, principalmente os produtos com expansão provocada pela fermentação do amido de mandioca.

O polvilho azedo é produzido por meio da extração, fermentação e secagem ao sol de fécula de mandioca. Inúmeros trabalhos sugerem a fermentação e a secagem ao sol como sendo as responsáveis pelas mudanças no amido nativo que proporcionam propriedades tão apreciadas. Contudo, a qualidade do polvilho é totalmente dependente da tecnificação, das condições climáticas e dos diferentes períodos de fermentação.

Quando se deseja melhorar a produção e por consequência a qualidade do polvilho, o principal problema é determinar indicadores que descrevam de forma fácil a qualidade desse produto. Inúmeras pesquisas foram conduzidas na tentativa de estabelecer um indicador de qualidade para direcionar e padronizar a produção do polvilho (ASCHERI, 1992; CEREDA, 1983a, 1983b; GARCIA et al., 2016; MAEDA, 1999; MAEDA; CEREDA, 2001; MESTRES et al., 2000; NUNES, CEREDA, 1994; TAEWEE, 2011).

O preenchimento de lacunas científicas e técnicas, é de grande importância, especialmente aquelas relacionadas com a qualidade do produto, que depende de desenvolvimento tecnológico e do estabelecimento de padrões de produção, tornando possível o acesso a outros mercados, nacionais e

internacionais. No Brasil, a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - CNNPA nº 12 (BRASIL, 1978), além de definir, estabeleceu critérios de qualidade para o polvilho fabricado em todo território nacional até 2005, quando essa resolução foi revogada pela publicação da RDC nº 263 (BRASIL, 2005a) pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, que estabeleceu os padrões técnicos para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. A partir daí o polvilho perdeu sua identidade técnica e espaço no mercado para os amidos modificados. Como consequência, aumentou a possibilidade de comercialização de amidos com resíduos químicos das reações produzidas com muitas dessas modificações.

Para avaliação das propriedades de expansão do amido, por exemplo, várias metodologias são consideradas na identificação de seu comportamento no forno, como: método instrumental (CEREDA, 1983a), método prático (DEMIATE; CEREDA, 2000; MAEDA; CEREDA, 2001), teste de panificação (AGUILAR, 2010; ALVARADO et al., 2013), metodologia técnica (DUFOR et al., 1996) e a metodologia proposta por Camargo et al. (1988). A expansão do polvilho está intimamente relacionada com a velocidade de gelatinização do amido (BILBAO-SÁINZ et al., 2007).

Várias pesquisas vêm sendo conduzidas a fim de elucidar as mudanças provocadas pelo uso das micro-ondas nos alimentos (LEWANDOWICZ; FORNAL; WALKOWSKI, 1997; NDIFE; ŞUMNU; BAYINDIRLI, 1998; PALAV; SEETHARAMAN, 2006, 2007; ZHONGDONG; PENG; KENNEDY, 2005) e promover modificações nas propriedades tecnológicas do amido (GONÇALVES, 2007; XIE et al., 2013). A redução do tempo de cozimento é uma das vantagens importantes a se considerar no uso da micro-ondas.

A expansão do polvilho em um forno micro-ondas parece ser uma alternativa importante para determinar essa propriedade. É fato que se o sucesso for alcançado, haverá grande economia de tempo e energia.

Esse estudo teve como objetivo caracterizar e propor um padrão técnico para amidos de mandioca com propriedade de expansão comercializados no Estado de Minas Gerais, além de propor uma metodologia confiável para determinar a propriedade de expansão de amidos com essa característica.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Generalidades sobre a cultura da mandioca e seus produtos

Para melhor entendimento desse texto é necessário fazer algumas definições. Amidos são os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas (exemplo: mandioca, batata, beterraba, taro, inhame e outros) (BRASIL, 2005a) A fécula é o produto amiláceo extraído das raízes de mandioca, não fermentada, obtida por decantação, centrifugação ou outros processos tecnológicos adequados (BRASIL, 2005b). Polvilho é o produto amiláceo extraído da mandioca que poderá ser designado como polvilho doce ou polvilho azedo (BRASIL, 1978).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura tropical, acredita-se que seu centro de diversidade, seja o Brasil Central, onde ocorre a maior diversidade biológica. Esta área estende-se para a região da caatinga, com epicentro localizado no Distrito Federal e partes próximas do Estado de Goiás, embora as plantas desse gênero se distribuam desde o Arizona, nos Estados Unidos até a Bacia do Prata, na Argentina, com outra área de concentração importante no México (MATTOS; FARIAS; FERREIRA FILHO, 2006). Sua raiz já era cultivada pelas populações indígenas da América do Sul quando os europeus chegaram (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011). Elas são usadas para a nutrição humana e animal, produzidos principalmente em pequenas propriedades rurais, sendo considerada alimento básico para milhões de pessoas em todo o mundo. Seu nome é comum nas regiões tropicais das Américas e apresenta importantes vantagens agrônômicas (AKELY; AZOUMA; AMANI, 2010).

A produção mundial de mandioca atingiu em 2013 cerca de 275 milhões de toneladas. Tendo a África, alcançado no mesmo ano, uma produção de 157,7 milhões de toneladas, representando 57,4% do total mundial, a Ásia com uma

participação de 32,1% e a América do Sul contribui com 10,5%. O Brasil, mesmo com apenas 21 milhões de toneladas produzidas no ano de 2013, representou 75% da produção Sul-Americana (FAOSTAT, 2016).

No Brasil, a produção de raiz de mandioca atingiu 23,71 milhões de toneladas no ano de 2016, já em 2017, a previsão é de que a safra seja de 20,80 milhões de toneladas. O Pará é o estado com a maior produção de raiz de mandioca do Brasil, com safra estimada de 5,01 milhões de toneladas em 2017, seguido por Paraná e Bahia, com 2,76 e 1,75 milhões de toneladas, respectivamente. Juntas, essas unidades da federação representam quase metade da produção nacional (SOUZA, 2017). Já as exportações brasileiras, foram, em sua maioria, para os EUA, Colômbia, África do Sul, Bolívia, Indonésia e Holanda (SANTOS, 2017).

Os maiores consumidores per capita/ano de mandioca não processada são: o Congo com 273 kg, Moçambique 234 kg, Gana 200 kg e o Brasil 44 kg (DERAL - DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL, 2015). Além da mandioca não processada, outros produtos são derivados desta raiz e apresentam sua importância econômica e nutricional como: *attiéké*, *fufu* ou *gari*, tapioca, *agbelima* (na África), *koji*, *tapai*, *keropok*, *kerupuk*, *kaogrieb*, *kroepoek*, *bánh phồng tôm* (na Ásia), *pande*, *yuca* farinha, *almidón agrío de yuca*, *almidón dulce de yuca*, polvilho, tapioca (na América Latina) amidos e féculas (AKELY; AZOUMA; AMANI, 2010; ALARCÓN; DUFOUR, 1998; ALVARADO et al., 2013; DAMARDJATI, 1995; FERNÁNDEZ et al., 2016; GOMES; SILVA; RICARDO, 2005; HEBERT, 1998; NAKAMURA; PARK, 1975; RIVIER et al., 2001; TAEWEE, 2011).

Dentre os produtos derivados da mandioca, destacam-se os que apresentam uma característica única, a expansão. O polvilho doce e azedo; amplamente conhecidos no Brasil e o *almidón agrío*, produzido na Colômbia (AGUILAR, 2010; ALARCÓN; DUFOUR, 1998; PEREIRA et al., 2004;

PUTRI et al., 2012; RIVIER et al., 2001). Os dois primeiros são fabricados de forma semelhante, com extração e fermentação do amido, com subsequente secagem ao sol, apresentando excelente capacidade de expansão dos produtos fabricados a partir deles. A diferença básica reside no tempo de secagem ao sol, que neste caso é bem maior para o *almidón agrio* (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; ALVARADO et al., 2013; MESTRES et al., 2000; RIVIER et al., 2001).

Do polvilho e *almidón agrio* obtém-se produtos de panificação como os pães de queijo, por exemplo. Já o *kerupuk* ou *keropok* é um tipo de snack muito conhecido pelos indonésios, malásios, vietnamitas e tailandeses, fabricado a partir do amido de mandioca após ser fermentado. Ele é frito e possui o formato de um biscoito arredondado com textura crocante e aparência interna alveolada. Normalmente, esse produto é acrescido de saborizantes ou proteínas, daí algumas variações como: *Kerupuk* de peixe, de camarão, *kerupuk kemplang*, *kerupuk jengkol* e outros tipos (KARDINAL; JUWITA, 2014; TAEWEE, 2011).

Embora exista em outros países produtos fermentados derivados de fontes amiláceas como o milho na África, por exemplo, o aprimoramento é ainda limitado devido a sua especificidade regional e o processamento em pequena escala. Melhorar o controle, principalmente das etapas de fermentação e secagem ao sol, permitiria sua normatização e aumento de escala da produção. Além disso, a transferência da tecnologia de fabricação desses produtos para outros países, aplicando-a a outras culturas ricas em amido, como milho contribuiria para agregar valor à diversidade de matérias-primas utilizadas pelas populações no mundo (MESTRES et al., 2000).

No Brasil, o polvilho, como já dito, é produzido por meio da extração da fécula de mandioca. Ela é fermentada em média, por 30 dias e ao final é seca ao sol por aproximadamente 12 horas (CARVALHO, 1994). Inúmeros trabalhos sugerem a fermentação e a secagem ao sol como sendo as responsáveis pelas mudanças no amido nativo que proporcionam as propriedades tão apreciadas

(ALVARADO et al., 2013; BERTOLINI et al., 2001; BERTOLINI; MESTRES; COLONNA, 2000; CAMARGO et al., 1988; MESTRES; ROUAU, 1997; NAKAMURA; PARK, 1975).

Após a extração do amido, durante a fermentação nos tanques, que ocorrerá nos próximos 30 dias, há a acidificação do meio por vários grupos de microrganismos heterofermentativos, que produzem ácidos orgânicos, tais como: ácido propiônico, butírico, acético e lático. Os microrganismos mais documentados são as espécies *Streptococcus*, *Bacillus*, *Lactobacillus* e *Saccharomyces* (AQUINO et al., 2014; CEREDA, 1981; ZHU, 2015).

O amido de mandioca é ligeiramente degradado pelos ácidos orgânicos e por enzimas amilolíticas produzidas pelos microrganismos envolvidos na fermentação, como o *B subtilis* (CARVALHO, 1994) resultando em pequenas áreas de corrosão. Espera-se que a degradação ácida e enzimática dos grânulos de amido seja muito limitada, caso contrário a expansão poderá ser reduzida (CAMARGO et al., 1988).

Já durante a secagem ao sol, sugere-se que a formação de radicais livres a nível molecular resulte na oxidação e despolimerização do amido, alterando-o de diferentes formas, reduzindo ou não o peso molecular dos grânulos, alterando a propriedade de expansão e as propriedades reológicas do amido (ALVARADO et al., 2013; BERTOLINI et al., 2001; VATANASUCHART et al., 2005).

Alvarado et al. (2013), sugerem ainda que a proporção de amilose presente influencie negativamente na expansão, uma vez que essa redução estaria possivelmente ligada aos complexos nos quais a amilose estaria envolvida, como amilose-lipídeo. Em estudo realizado por Silva et al. (2006) que avaliou amostras de amidos de grau alimentíciocomercializados no Brasil, o amido de milho ceroso nativo (1% a 2% de amilose) apresentou expansão superior ao polvilho azedo e ao amido modificado comercializado como produto de alta expansão, corroborando com a afirmação feita por Alvarado et al. (2013).

Assim, raízes sem amilose tenderiam a produzir polvilhos com maior expansão. A mesma alteração na propriedade de expansão é observada em amidos de cereais, com diferentes teores de amilose, quando extrusados (CHINNASWAMY, 1993; CHINNASWAMY; HANNA, 1988). No caso específico da mandioca, o amido é constituído de 16% a 18% de amilose e o restante constituído por amilopectina. Por esse motivo, o amido de mandioca dispersa-se com maior facilidade em água a 95°C e absorve mais água durante a cocção, contribuindo para expansão (MAEDA, 1999).

2.2 Qualidade tecnológica: limites e padrões técnicos legais mundiais para o amido

A qualidade do polvilho, é totalmente dependente das condições de cultivo das raízes de mandioca, das cultivares utilizadas, da tecnificação da produção, das condições climáticas e dos diferentes períodos de fermentação. Juntos, esses fatores, dificultam a obtenção de um produto padronizado, tornando suas características tecnológicas muito sazonais (ASCHERI, 1992; CEREDA et al., 1983; GOMES; SILVA; RICARDO, 2005; MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA, 2010; MAEDA; CEREDA, 2001). Contudo, estes problemas não são particularidades da produção brasileira; a fabricação de *kerupuk* na Indonésia, *keropok* na Malásia e de *almidón agrío* (amido azedo) na Colômbia, são domésticas ou em indústrias de pequeno porte que enfrentam problemas similares. Existem lacunas científicas e técnicas, especialmente relacionadas com a qualidade dos produtos, que dependem de desenvolvimento tecnológico e do estabelecimento de padrões de produção dos polvilhos (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; DAMARDJATI, 1995; TAEWEE, 2011).

Na Colômbia, desde 1988, o Centro Internacional de Agricultura Tropical – CIAT, reúne esforços conjuntos com outros países latinos, como o

Brasil, na tentativa de padronizar e tecnificar a produção de fécula de mandioca. Para o *almidón agrío*, a umidade ($<12\%$), o potencial de panificação e o pH ($<3,5$) são os únicos parâmetros de qualidade considerados importantes para a qualidade desse produto (ZAPATA, MARTINEZ, PARADA, 1991). Já para a fécula definiu-se: a granulometria, a cor, o odor, a limpeza, o conteúdo de fibras, a umidade ($<13,5\text{g } 100\text{g}^{-1}$), as cinzas ($<0,2\text{g } 100\text{g}^{-1}$), a acidez ($>4,5$), a viscosidade, além dos parâmetros microbiológicos (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; HEBERT, 1998; RIVIER et al., 2001). Porém, esses padrões não foram definidos por meio de normativas, foram considerados apenas em documentos técnicos publicados por centros de pesquisa colombianos. A única menção feita a amidos modificados ou não, trata de informações nutricionais relacionadas à rotulagem de alimentos por meio da Resolução n°5.109 de 29 de dezembro de 2005 do Ministério da Proteção Social da Colômbia (ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD, 2009).

De acordo com o Padrão Industrial n°271-2521, publicado pelo Instituto de Padrões Industriais da Tailândia em 1978, o amido de mandioca usado na fabricação do *kerupuk* deve conter no máximo $0,3\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de proteína, $0,15\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de cinzas e $0,15\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de fibras (TAEWEE, 2011). Nos Estados Unidos da América, a *Food and Drug Administration* – FDA regula apenas as proporções a serem utilizadas de amido modificado nos alimentos e atribui como aceitável os critérios estabelecidos na Farmacopéia Americana (*United States Pharmacopeia* - USP) para amido nativo e modificado (FDA, 2015, 2016). A USP, por sua vez, estabelece para todos os amidos, limites para: umidade, pH, contaminação microbiológica e resíduo de substâncias oxidantes, dióxido de enxofre e ferro (USP, 2010a, 2010b).

Os países formadores do Mercado Comum do Sul - Mercosul, Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, consideram apenas as diferenças entre amido modificado quimicamente, amido modificado por enzimas e por processos

físicos do amido nativo, para fins de rotulagem dos produtos comercializados dentro do bloco. O Mercosul atribui ainda, aos órgãos de controle e vigilância sanitária dos respectivos países participantes do bloco, a obrigação de legislar sobre esses produtos por meio da Resolução nº106 de 1994 (MERCOSUL, 1994). A Argentina em 2008, publicou em regulamento técnico critérios de qualidade apenas para amidos modificados no âmbito dos produtos comercializados entre os países do Mercosul (MINISTÉRIO DEL SALUDE ARGENTINO, 2008).

Desde 1978, quando foi publicada a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - CNNPA nº 12, o Brasil vem estabelecendo critérios de qualidade para o polvilho fabricado em todo território nacional. Inicialmente, ele dita a diferença entre fécula (amido extraído de partes subterrâneas comestíveis) e amido (amido extraído de partes aéreas comestíveis), e deixa claro que o termo polvilho é específico para designar a fécula de mandioca. Em seguida, define os critérios básicos para determinar as diferenças entre polvilho doce e polvilho azedo, instituindo limites diferentes apenas para acidez ($<1\text{mL NaOH N}$ para polvilho doce e de 1 a 5 mL NaOH N para o polvilho azedo). Já os limites para: umidade ($<14\text{ g }100\text{g}^{-1}$), teor de amido ($>80\text{ g }100\text{g}^{-1}$) e resíduo mineral fixo ($<0,5\text{ g }100\text{g}^{-1}$) são iguais para ambos. Além desses critérios, a legislação estabelece algumas características gerais, peculiares ao polvilho como a crepitação, que é o som produzido pelo polvilho quando comprimido entre os dedos na forma de pó e características microbiológicas e microscópicas (BRASIL, 1978).

Contudo, em setembro de 2005, com a revogação desta resolução por meio da publicação da RDC nº 263 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, que estabeleceu os padrões técnicos para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos, o termo “polvilho” foi oculto, juntamente com os parâmetros que estabeleciam as diferenças entre o polvilho doce e azedo.

Manteve-se, porém, a designação para fécula e amido, e o limite máximo de umidade subiu de 14 para 18% para fécula de mandioca (BRASIL, 2005a). Vale ressaltar que ela também não define o que seria amido modificado.

A Instrução Normativa nº 23 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, publicada em dezembro de 2005, institui o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Produtos Amiláceos Derivados da Raiz de Mandioca. Ela estabelece três tipos de fécula, classifica a tapioca em dois subgrupos e cada subgrupo é dividido em dois tipos, por meio de parâmetros como: fator ácido, pH, teor de amido, cinzas e umidade ($<14 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$), além de outros parâmetros (BRASIL, 2005b). Entretanto, ela não menciona nenhum padrão para fabricação e comercialização do polvilho, nem de amido modificado no Brasil; além de considerar um teor de umidade inferior ao estabelecido na RDC nº263.

A Instrução Normativa nº259, publicada em setembro de 2002 pela ANVISA, que estabelece os critérios para rotulagem de alimentos embalados considera amidos nativos e amidos modificados por meios enzimáticos e físicos, como simplesmente “amido”. Os amidos modificados quimicamente são considerados “amidos modificados” (BRASIL, 2002). Neste caso, os produtos que contenham polvilho em suas formulações devem indicar na sua lista de ingredientes a denominação “amido” para referir-se ao uso dele.

Percebe-se assim, que a legislação brasileira não estabelece parâmetros de qualidade específicos para o polvilho, como faz para farinha de trigo e outros cereais. No entanto a indústria e os consumidores demandam critérios para diferenciar os vários tipos de amidos comercializados no país, para que não ocorra a comercialização de produtos com denominações equivocadas.

Quando se deseja melhorar a produção e por consequência a qualidade do polvilho doce e azedo, o principal problema, é encontrar um índice que descreva de forma fácil, como avaliar a qualidade deste produto. Em decorrência

das interferências climáticas e técnicas na produção do polvilho, falta uniformidade na produção, entre produtores e entre os lotes de um mesmo produtor (ASCHERI, 1992; ASCHERI; VILELA, 1995). No caso do polvilho azedo, a falta de uniformidade é atribuída à interrupção em diferentes fases de desenvolvimento e produção de ácidos, uma vez que as fermentações não são submetidas ao controle analítico, e pela inexistência de padrões de qualidade para o polvilho azedo, apenas limites físico químicos fixados pela legislação (MARCON, 2009). Garcia et al. (2016), Machado, Araújo e Pereira (2010), Maeda e Cereda (2001), Marcon (2009), Pereira et al. (2004) e Ascheri (1992) em suas pesquisas encontraram polvilhos, doce e azedo, com padrões de qualidade fora dos limites fixados pela legislação brasileira (CNNPA nº 12 de 1978) para: acidez titulável, cinzas e umidade.

Na tentativa de estabelecer um indicador de qualidade para direcionar a produção do polvilho à padronização em condições controladas, Cereda (1983a) e Cereda (1983b) propôs uma metodologia para determinação da absorção de água e expansão em forno do polvilho doce e azedo. Para tal, a absorção de água seria obtida em farinógrafo Brabender ou consistômetro de Bostwick. Em seguida, o polvilho seria empregado na fabricação de expandido de polvilho utilizando formulação padronizada, variando apenas a proporção de água pré-estabelecida a fim de determinar sua expansão ao forno.

Ascheri (1992) ao estudar o processo fermentativo da fécula de mandioca, na região do Sul de Minas Gerais, com o objetivo de elucidar as modificações que ocorriam durante a fermentação natural concluiu que a expansão está diretamente relacionada a intensidade dos danos causados no amido pela fermentação e que o ponto ótimo para interrupção da fermentação seria em torno dos 30 dias, quando o líquido sobrenadante do tanque de fermentação apresentar acidez titulável de 1,35 mL de NaOH N.

Mestres et al. (2000) ao comparar os processos fermentativos do amido de mandioca colombiano e de milho beninense concluiu que a temperatura de 20°C seria a melhor para promover a fermentação láctica e provocar as alterações desejadas no amido.

Nunes e Cereda (1994) estabeleceram índices para classificar a expansão do polvilho produzido no Paraná, São Paulo e Minas Gerais. Os polvilhos que produziram biscoitos com pequena expansão foram aqueles que apresentaram volume específico $\leq 5\text{mLg}^{-1}$, média expansão de 5 a 10mLg^{-1} e grande expansão $\geq 10\text{mLg}^{-1}$.

A expansão do produto final fabricado com polvilho é considerada o fator mais importante para o consumidor e por isso, é muitas vezes considerado como o melhor indicador de qualidade (TAEWEE, 2011). Entretanto, outros fatores estão ligados a expansão final. De modo mais completo, Maeda (1999), considerando outros parâmetros tecnológicos além da expansão, como absorção de água, umidade e outros; estabeleceu limites na tentativa de classificar o polvilho em tipo A, B e C para os produtos comercializados em território nacional, conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Proposta de classificação para o polvilho azedo produzido no Brasil.

Fatores	Tipos de classificação		
	A	B	C
Expansão em forno (método prático) (mL g^{-1})	> 16	12 a 16	< 12
Absorção de água (método prático) ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	> 91	80 a 91	< 80
Umidade ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	< 12	12 a 16	> 16
Atividade de água	< 0,51	0,51 a 0,66	> 0,66
Acidez (mL NaOH N)	> 7,50	2,90 a 7,5	< 2,9
pH	< 3,66	3,66 a 4,44	> 4,44
Ácidos orgânicos (láctico) ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	> 0,8	0,11 a 0,8	< 0,11
Cinzas ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	< 0,11	0,11 a 0,3	> 0,3

Fonte: Maeda (1999).

Maeda e Cereda (2001) propuseram também um índice específico. O objetivo foi classificar a expansão ao forno do polvilho azedo em três tipos por meio do volume específico. O tipo A abrangeria os polvilhos de qualidade extra, com índice de expansão ao forno superior a $16,0 \text{ mLg}^{-1}$; o tipo B de média qualidade, entre $12,2 \text{ mLg}^{-1}$ e $16,0 \text{ mLg}^{-1}$; e o tipo C de qualidade inferior, índice de expansão ao forno inferior a $12,2 \text{ mLg}^{-1}$.

Estudando as características estruturais, propriedades térmicas e físico-químicas de 33 polvilhos fabricados no estado de Goiás, Garcia et al. (2016) concluíram que os polvilhos com acidez titulável de até 4,98% tiveram seus grânulos de amido degradados apenas na região amorfa. Já os polvilhos com acidez titulável maior que 5%, limite máximo permitido pela então revogada Resolução CNNPA nº 12 de 1978, foram os mais afetados pelos ácidos orgânicos; sugerindo o início da degradação da região cristalina. Por fim, os autores reuniram os polvilhos em três grandes grupos em função de sua acidez titulável total. O primeiro grupo foi formado pelos polvilhos com acidez menor que 3,5%, o segundo com polvilhos entre 3,5% e 5% e o terceiro com acidez maior que 5%.

O polvilho, no Brasil, é usado em várias preparações, como: pães de queijo, biscoitos e em outras preparações como coadjuvante da expansão de produtos sem glúten. Vale ressaltar que, a esses produtos, nenhum tipo de fermento biológico ou agente químico é adicionado para a promoção do crescimento, ocorrendo apenas a expansão durante o forneamento (PEREIRA et al., 1999; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1995; RODRIGUEZ-SANDOVAL; FRANCO; MANJARRES-PINZON, 2014). Por ser isento de glúten, os produtos fabricados a partir do polvilho tornam-se alimentos alternativos para pacientes celíacos, alérgicos às proteínas do trigo, além de ser fonte reconhecida de carboidratos (PEREIRA et al., 2004).

O desenvolvimento de tecnologias que contribuem para ampliação do mercado, interno e externo, dos produtos de panificação, como o congelamento das massas e a oferta de misturas prontas para pão de queijo, propiciou surgimento de novas possibilidades. Porém, essa evolução, evidenciou ainda mais a necessidade de se padronizar a fabricação do polvilho, a fim de melhorar a qualidade dos produtos finais (PEREIRA et al., 2004), principalmente pelo fato do polvilho ter ganhado destaque mundial pelas iguarias produzidas a partir dele, após a visita de milhares de estrangeiros ao Brasil durante eventos esportivos como as Olimpíadas de 2016 no Rio de Janeiro (HOUCK, 2016; VEJA, 2016). O número de empresas no exterior fabricantes de pão de queijo vem crescendo e a procura também, principalmente em cidades como Nova Iorque e Miami, contudo a falta de padronização e volume de produção, ainda baixos, são as principais queixas dos consumidores externos. Na tentativa de solucionar este impasse as indústrias vem buscando outras fontes para uma produção de qualidade destas iguarias (HOUCK, 2016).

Já existem no mercado brasileiro, pré-misturas e inúmeras adaptações a formulação de pão de queijo, contendo polvilho e amidos modificados, com intuito de atender a demanda crescente por esse produto (NAGATA, 2015). Além disso, há estudos relacionados ao potencial tecnológico e de mercado de pré-misturas de pão de queijo (NAGATA, 2015), a avaliação da utilização de amidos acetilados e pré-gelatinizados, além de estabilizantes à massa de pão de queijo (ANJOS et al., 2014) e a produção de amidos modificados por fermentação natural utilizando amidos provenientes de outras fontes como batata inglesa, batata-baroa e araruta (PEREIRA et al., 1999).

2.3 Amido modificado para produtos de panificação

Apesar da elevada produção de mandioca in natura, a extração de fécula é relativamente baixa, principalmente quando se considera a produção de fécula de mandioca modificada, que apresenta uma demanda crescente no mercado brasileiro pelo baixo custo, alto desempenho e padronização (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011). Por esse motivo, o mercado é extremamente competitivo, de elevado interesse econômico e com expressivo desenvolvimento tecnológico (SILVA et al., 2006).

Os tipos de amidos mais procurados para fabricação de pão de queijo e biscoitos são os oxidados, os modificados por ligação cruzada e os pré-gelatinizados. Vários tipos de amidos modificados quimicamente têm importância para o mercado global, pelos efeitos sobre alimentos processados relacionados a consistência ou textura e ao aumento da retenção de água (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

A produção de amido modificado, tendo como principal característica a expansão, devido à adição de oxidantes, tem várias vantagens sobre a secagem ao sol. A principal está no melhor controle sobre os parâmetros do processo, não dependente de condições climáticas, com produção de produtos mais homogêneos (DIAS et al., 2011a). Inúmeros esforços têm sido feitos avaliando modificações como alternativas à fermentação e secagem ao sol, bem como mecanismos subjacentes a produção de amido ácido (ZHU, 2015). Vatanasuchart et al. (2005) ao estudarem os efeitos da radiação UV e da acidificação por ácido láctico sobre as propriedades moleculares e de expansão do amido de mandioca, concluíram que é possível produzir amido de mandioca com alta expansão submetendo-o a hidrólise por 15 minutos em solução de ácido láctico a 1% com posterior secagem sob exposição à radiação UVB e UVC por períodos de 7 a 9 horas. A hidrólise combinada de ácidos orgânicos e de enzimas, sobre o amido, de uma forma controlada, pode ser uma boa alternativa a fermentação para produzir amido com expansão (CAMARGO et al., 1988).

Estudando as alterações promovidas no amido de mandioca pelo tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio (DIAS et al., 2011b) e peróxido de hidrogênio (DIAS et al., 2011a), foi observado que a propriedade de expansão aumentou e a dureza dos biscoitos produzidos a partir dela diminuiu. Os mesmos autores concluíram que as propriedades do amido de mandioca foram influenciadas pela intensidade da modificação promovida pelos oxidantes nas diferentes concentrações, pH e temperaturas administradas.

Entretanto, Silva et al. (2006) ao avaliarem amostras comerciais de amidos nativos e modificados disponíveis no mercado brasileiro encontraram variações importantes no pH, acidez, teor de carboxilas e ácidos orgânicos foram identificadas. Os autores supõem que os amidos modificados não foram completamente lavados, por haver presença de resíduos de reagentes e subprodutos das reações. Porém, estes amidos modificados apresentaram propriedades tecnológicas de interesse a algumas aplicações industriais, como a resistência de pasta a ciclos de congelamento e descongelamento, além de elevada expansão. Das fontes utilizadas, o amido de mandioca foi a menos utilizada.

2.4 Gelatinização e expansão do amido: forno convencional e forno micro-ondas

Para avaliação das propriedades de expansão do amido podem ser utilizadas várias metodologias, que identificam seu desempenho no forno, na tentativa de simular o comportamento em produtos de panificação. O método instrumental estabelece uma formulação básica, com reduzido número de variáveis, mas ainda semelhante a panificação experimental. A formulação padrão consiste no uso de 25% de gordura hidrogenada, 4% de sal e em torno de 80% de água (variável em função do polvilho utilizado). Esses ingredientes são

calculados em função da quantidade de polvilho usada. A massa deve ser desenvolvida em uma bateadeira e a consistência determinada em consistômetro Bostwick. A massa é modelada com o auxílio de um confeitador e em seguida levada ao forno a 200°C por 10 a 20 minutos (CEREDA, 1983a).

O método prático avalia a expansão do polvilho pela adição de 40mL de água fervente sobre 50g de polvilho. A mistura é homogeneizada manualmente e dividida em cinco esferas de 10g que são levadas ao forno elétrico pré-aquecido a 200°C e assadas por 25 min (DEMIATE; CEREDA, 2000; MAEDA; CEREDA, 2001).

O método por teste de panificação avalia o amido fermentado quando aplicada a uma formulação padrão de um produto típico, como o pão de queijo, por exemplo (AGUILAR, 2010; ALVARADO et al., 2013). A metodologia proposta por Dufor et al., (1996) sugere a mistura de amido, hidroxipropil metil celulose (HMC) e água, até que se obtenha uma massa final com peso de 50g. A mistura deve ser homogeneizada por 6 minutos e dividida em duas esferas que serão assadas em forno pré-aquecido a 290°C por 27,5min.

Por fim, a metodologia proposta por Camargo et al., (1988) sugere a mistura de amido, margarina, sal e água. Contudo, adiciona-se inicialmente 25% da água ao polvilho, em seguida uma mistura em ebulição de sal, margarina e 25% da água total é adicionada. Após 5 minutos o restante de água é adicionado. A massa formada é gotejada sobre formas e levada ao forno pré-aquecido a 210°C por 15 min.

Apesar da maior parte dos autores considerarem, após a confecção dos expandidos de polvilho, seu resfriamento a temperatura ambiente, com subsequente pesagem e determinação do volume pelo deslocamento de sementes (AGUILAR, 2010; CAMARGO et al., 1988; CEREDA, 1983a; DEMIATE; CEREDA, 2000; DUFOUR et al., 1996; MAEDA; CEREDA, 2001), alguns impermeabilizam os expandidos de polvilho com parafina fundida e determinam

seu volume pelo deslocamento de água em proveta graduada. Apesar do uso de sementes ser o mais comumente empregado, ele apresenta problemas de repetibilidade, o que justificaria o uso da parafina e da água (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; HWANG; HAYAKAWA, 1980; SILVA et al., 2006).

A expansão do polvilho é correlacionada com alterações nas propriedades termomecânicas da massa em torno da temperatura de fusão do amido (BERTOLINI et al., 2001). Ela depende da velocidade de gelatinização do amido, sendo favorecida pelo teor de água (BERTOLINI et al., 2001; SILVA; FAÇANHA, 1996); viscosidade de pasta, grau de inchamento e solubilização, e presença de grupos carboxila, introduzidos durante a fermentação e secagem ao sol (ZHU, 2015).

Em um forno convencional, o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do exterior para o interior do alimento. Em torno do alimento, o ar quente faz evaporar a água formando uma camada tostada impedindo a saída de umidade do interior. Em forno micro-ondas o interior do alimento é aquecido ao mesmo tempo que a parte externa e isso impede a formação de crosta (CARVALHO, 2005).

No aquecimento pelas micro-ondas do forno ocorre devido, primeiramente, a interação das ondas com moléculas polarizadas ou íons livres. Alimentos que contêm água (molécula com dipolo) e outras moléculas polares são, portanto, bons absorventes das radiações de micro-ondas. Quando o alimento é submetido às micro-ondas, as moléculas polares, sofrem uma rápida rotação, alinhando-se com o campo eletromagnético alternante. Essas oscilações moleculares criam fricções intra e intermoleculares, que resultam na produção de calor. Por isso, no aquecimento pela micro-ondas, o calor é gerado dentro do alimento (BILBAO-SÁINZ et al., 2007; GONÇALVES, 2007; ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

Em decorrência da capacidade de aquecer água e outras substâncias polares, as micro-ondas começaram a ser utilizadas em pesquisas para síntese de materiais, processos hidrotérmicos de modificação de substâncias (CARVALHO, 2005), processamento, pasteurização e esterilização.

Gonçalves (2007) ao aplicar tratamento pelo calor com micro-ondas e baixa umidade em amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa observou maior expansão dos grânulos e maior força do gel nos amidos submetidos ao tratamento hidrotérmico. Bilbao-Sáinz et al. (2007) verificaram que soluções de amidos aquecidas em micro-ondas, não alteraram os mecanismos de gelatinização, mas aumentaram rapidamente a temperatura após atingir a temperatura de gelatinização. O aquecimento por micro-ondas também provocou aumento da viscosidade e constatou-se que o tempo necessário para obter a mesma viscosidade por aquecimento convencional é quatro vezes maior.

Assim como essas pesquisas, outras vêm sendo utilizadas para elucidar as mudanças provocadas pelo uso das micro-ondas nos alimentos (LEWANDOWICZ; FORMAL; WALKOWSKI, 1997; NDIFE; ŞUMNU; BAYINDIRLI, 1998; PALAV; SEETHARAMAN, 2006, 2007; ZHONGDONG; PENG; KENNEDY, 2005) e promover modificações nas propriedades do amido (GONÇALVES, 2007; XIE et al., 2013).

A redução do tempo de cozimento é uma das vantagens do uso do micro-ondas, contudo essa tecnologia não tem se mostrado muito eficiente quando se compara a produção de produtos de panificação assados no micro-ondas com os assados em fornos convencionais. O assamento em micro-ondas por ser mais rápido, não permite a ocorrência de interações importantes no desenvolvimento da coloração, da crosta e do aroma de produtos assados de forma convencional (SUMNU, 2001). Porém, já é possível encontrar fornos micro-ondas aparelhados com salamandras que podem ser usadas para dar cor, formar crosta e aroma aos produtos.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, P. V. Obtención de almidón fermentado a partir de yuca (*Manihot esculenta crantz*) variedad valencia, factibilidad de uso en productos de panadería. **Tecnología en marcha**, v. 23, n. 3, p. 15–23, 2010.

AKELY, P. M. T.; AZOUMA, O. Y.; AMANI, N. G. Mechanical pressing and semolina preparation from fermented cassava paste during “attiéké” (yuca flour) processing. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 4, p. 343–348, 2010.

ALARCÓN, F.; DUFOUR, D. **Almidón Agrio de Yuca en Colombia: producción y recomendaciones**. Cali, Colombia: CIAT; Montpellier, France: CIRAD, 1998. 35 p.

ALVARADO, P. M. et al. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1137–1146, 2013.

ANJOS, L. D. dos et al. Modified starches or stabilizers in preparation of cheese bread. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 9, p. 1686–1691, 2014.

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. M. de S. et al. Validation of HPLC and CE methods for determination of organic acids in sour cassava starch wastewater. **Food Chemistry**, v. 172, p. 725–730, 2014.

ASCHERI, D. P. R. **Acompanhamento do processo fermentativo através das características do polvilho e dos biscoitos elaborados**. 1992. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1992.

ASCHERI, D. P. R.; VILELA, E. R. Alterações do polvilho de mandioca pela fermentação, no fabrico de biscoitos. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 30, n. 2, p. 269–279, 1995.

BERTOLINI, A. C. et al. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (Polvilho azedo). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 4, p. 429–435, 2001.

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P. Rheological Properties of Acidified and UV-Irradiated Starches. **Starch**, v. 52, p. 340–344, 2000.

BILBAO-SÁINZ, C. et al. Wheat starch gelatinization under microwave irradiation and conduction heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 2, p. 224–232, 2007.

BRASIL. Resolução CNNPA n° 12, de 1978. Aprova “Normas técnicas especiais”. **Diário Oficial da União**, 24 de julho de 1978. Brasil Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, 1978.

BRASIL. Resolução RDC n° 259, de 20 de setembro de 2002. **Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2002.

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o “Regulamento Técnico Para Produtos De Cereais, Amidos, Farinhas E Farelos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. 2005a.

BRASIL. MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 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**, de 15 de dezembro de 2005. 2005b.

CAMARGO, C. et al. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: Polvilho azedo. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 45, n. 3, p. 273–289, 1988.

CARVALHO, E. P. de. **Determinação da microbiota do polvilho azedo**. 1994. 363 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

CARVALHO, R. P. de. **Microondas**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física - Sociedade Brasileira de Física, 2005. 66 p.

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I – Formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 287-295, 1983a.

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). II – Ensaios de absorção de água. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 297-304, 1983b.

SANTOS, J. R. S. Conjuntura mensal: mandioca. **Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB**, 2017. Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_01_09_37_05_mandiocamarco2016.pdf>. Acesso em: 06 de junho de 2017.

CHINNASWAMY, R. Basis of cereal starch expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 21, n. 2–3, p. 157–167, 1993.

CHINNASWAMY, R.; HANNA, M. A. Relationship between amylase content and extrusion-expansion properties of corn starches. **Cereal Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 138-143, 1988.

DAMARDJATI, D. S. **Food Processing in Indonesia: The Development of Small-Scale Industries**. Taipei, Taiwan: Food and Fertilizer Technology Center, 1995. 13 p.

DEMIATE, I. M.; CEREDA, M. P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 3, p. 36-46, 2000.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 4204, p. 388-397, 2011.

DERAL - DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL. **Análise Da Conjuntura Agropecuária Mandioca - Safra 2015/16**. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. [s.l: s.n.]. 2015. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2016/mandioca_2015_16.pdf>. Acesso em: 12 de maio de 2017.

DIAS, A. R. G. et al. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 185-191, 2011a.

DIAS, A. R. G. et al. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 268-275, 2011b.

DUFOUR, D. et al. Improving the breadmaking potential of cassava sour starch. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G. M.; BEST, R. (Ed.). **Cassava flour and starch: progress in research and development**. Montpellier, France: CIRAD; Cali, Colombia: CIAT, 1996. p. 133-142.

MATTOS, P. L. P. de; FARIAS, A. R. N.; FERREIRA FILHO, J. R. **Mandioca: o produtor pergunta e a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 176p.

FAOSTAT. **Statistic Food and Agriculture Organization of the United Nations**.2016. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 16 de novembro de 2016.

FDA. **CPG Sec . 578 . 100 Starches** - Common or Usual NamesUSA FDA, 2016. Disponível em:<<https://www.fda.gov/ICECI/ComplianceManuals/CompliancePolicyGuidanceManual/ucm074605.htm>>.Acesso em: 12 de maio de 2017.

FDA. PART 172 - **Food additives permitted for direct addition to food for human consumptionusafood and drug administration**, 2015. Disponível em: <<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=314.80>>. Acesso em: 16 de novembro de 2016.

FERNÁNDEZ, A. et al. **Desarrollo de un método sencillo para medir la calidad del almidón agrio de yuca**: Impacto del método sobre la agroindustria rural en el Departamento del Cauca (Colombia). Palmira, Colombia: CIAT, 2016. 7 p.

GARCIA, M. C. et al. Structural characteristics and gelatinization properties of sour cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 919–926, 2016.

GOMES, A. M. M.; SILVA, C. E. M. da; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 1–6, 2005.

GONÇALVES, M. F. V. **Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de mandiocinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*.) sob baixa umidade em microondas**. 2007. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007.

HEBERT, J. D. Almidón de yuca. **El Hombre y la Maquina**, v. 1, n. 13, p. 35–51, 1998.

HOUCK, B. How pão de queijo became Brazil's Cheesy, Fun-Sized Breakfast Staple. **Eater**, Aug. 2016. Disponível em: <<https://www.eater.com/2016/8/8/12402578/pao-de-queijo-brazilian-cheese-bread-gluten-free>>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

HWANG, M. P.; HAYAKAWA, K. Densities Commercial of Cookies Undergoing Baking. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 1400–1407, 1980.

KARDINAL; JUWITA, R. Packaging Design Analysis in Efforts to Increase Sales Promotion Kerupuk Kemplang Palembang. **Proceedings of ICE-ISM 2014**, v. 1, n. 1, p. 41–45, 2014.

LEWANDOWICZ, G.; FORMAL, J.; WALKOWSKI, A. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 97, p. 213–220, 1997.

MACHADO, A. V.; ARAÚJO, F. M. M. C. de; PEREIRA, J. Caracterização física, química e tecnológica do polvilho azedo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 3, p. 1–6, 2010.

MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 139–143, 2001.

MAEDA, K. C. **Proposta de classificação para o polvilho azedo**. 1999. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009. 186 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MERCOSUL, M. COMUM DO SUL. **MERCOSUL/GMC/RES.** No 106/94 - AMIDOS MODIFICADOS, 1994. Disponível em: <http://www.mercosur.int/msweb/portal%20intermediario/Normas/normas_web/Resoluciones/PT/94106.pdf>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

MESTRES, C. et al. Comparison of the expansion ability of fermented maize flour and cassava starch during baking. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 6, p. 665–672, 2000.

MESTRES, C.; ROUAU, X. Accumulation of Calcium in Bean Cultivars Differing in Seed Size. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 147–155, 1997.

MINISTÉRIO DEL SALUDE ARGENTINO. RESOLUCIÓN GMC No 02/08 - Regulamento Técnico Mercosur Sobre “Asignación de Aditivos y sus Concentraciones Máximas para la Categoría de Alimentos 18. Productos para Copetin (Snacks), Subcategorías 18.1 Aperitivos a Base de Papas, Cereales, Harina o Almidon. Argentina, **Ministerio del Salude Argentino**, 2008. Disponível em: <<http://www.sice.oas.org/Trade/MRCSRS/Resolutions/Res0208.pdf>>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

NAGATA, C. L. P. **Potencial tecnológico e de mercado de pré-mistura completa para pão de queijo.** 2015. 137 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

NAKAMURA, I. M.; PARK, Y. K. Some Physico-chemical Properties of Fermented Cassava Starch ("Polvilho Azedo"). **Die Starke**, v. 27, n. 9, p. 295–297, 1975.

NDIFE, M.; ŞUMNU, G.; BAYINDIRLI, L. Differential Scanning Calorimetry Determination of Gelatinization Rates in Different Starches due to Microwave Heating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 484–488, 1998.

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, 8., 1994, Salvador. **Anais...** Salvador: SBM, 1994. p. 37.

ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. **Recopilación de normas sobre prevención y control de enfermedades crónicas en América Latina: Obesidad, diabetes y enfermedades cardiovasculares.** OPS ed. Washington, D.C: [s.n.]. 2009.

PALAV, T.; SEETHARAMAN, K. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 3, p. 364–370, 2006.

PALAV, T.; SEETHARAMAN, K. Impact of microwave heating on the physico-chemical properties of a starch-water model system. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 596–604, 2007.

PEREIRA, J. et al. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 287–293, 1999.

PEREIRA, J. et al. Função dos ingredientes na consistência da massa e nas características do pão de queijo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 4, p. 494–500, 2004.

PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. R. O. Determinação de propriedades físico-químicas e funcionais de duas féculas fermentadas de mandioca (polvilho azedo). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 59-65, 1995.

PUTRI, W. D. R. et al. Role of Lactic Acid Bacteria on Structural and Physicochemical Properties of Sour Cassava Starch. **APCBEE Procedia**, v. 2, p. 104–109, 2012.

RIVIER, M. et al. **Almidón Agrio de Yuca en Colombia: Planta processadora: Descripción y planos de los equipos.** Cali, Colombia: CIAT; Montpellier, France: CIRAD, 2001. 251 p.

RODRIGUEZ-SANDOVAL, E.; FRANCO, C. M. L.; MANJARRES-PINZON, K. Effect of fructooligosaccharides on the physicochemical properties of sour cassava starch and baking quality of gluten-free cheese bread. **Starch/Staerke**, v. 66, n. 7–8, p. 678–684, 2014.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012–1015, 2004.

SILVA, C. E. M.; FAÇANHA, S. H. F. Investigação da expansão da estrutura do amido de mandioca modificada por fermentação natural: efeito do teor de umidade e do grau de gelatinização. In: CBCTA, 15., 1996, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: SBCTA, 1996. Seção 3, pôster 29.

SILVA, G. D. O. da et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

SOUZA, R. G de. **Conjunturas da agropecuária: mandioca raiz, farinha e fécula**. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, abr. 2017. 4 p. Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_05_16_14_33_30_17.pdf>. Acesso em: 06 de maio de 2017.

SUMNU, G. A review on microwave baking of foods. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 117–127, 2001.

TAEWEE, T. K. Cracker “Keropok”: A review on factors influencing expansion. **International Food Research Journal**, v. 18, n. 3, p. 855–866, 2011.

USP. **Corn Starch**, 2010a. Stage 6 Harmonization Official. The United States Pharmacopeial Convention. 2014 (Nota técnica). Disponível em:<http://www.usp.org/sites/default/files/usp_pdf/EN/USPNF/revisions/corn_starch.pdf>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

USP. **Modified Starch** USP29 – NF24. Pharmacopeial Forum. V. 30, n.4, p. 1334. 2010b. (Nota técnica). Disponível em: <http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m78122.html>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

VATANASUCHART, N. et al. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80–87, 2005.

VEJA. **Dez comidas brasileiras que despertaram amor e ódio na Olimpíada**. 2016. Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/entretenimento/dez-comidas-brasileiras-que-despertaram-amor-e-odio-na-olimpiada/>>. Acesso em: 17 de novembro de 2016.

XIE, Y. et al. Effect of microwave treatment on the physicochemical properties of potato starch granules. **Chemistry Central Journal**, v. 7, p. 113, 2013.

ZAPATA, L. E.; MARTINEZ, A.; PARADA, J. L. Aspectos microbiológicos del proceso fermentativo del almidón de yuca. In: TALLER AVANCES SOBRE ALMIDÓN DE YUCA, 1991. **Anais...** Cali, Colombia: CIAT e CEEMAT, 1991. p. 1-3.

ZHONGDONG, L.; PENG, L.; KENNEDY, J. F. The technology of molecular manipulation and modification assisted by microwaves as applied to starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 3, p. 374–378, 2005.

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

CAPITULO 2

**CARACTERIZAÇÃO DOS POLVILHOS E IDENTIFICAÇÃO DE
DIFERENÇAS FUNDAMENTAIS**

RESUMO

A falta de padronização e de volume de produção do polvilho, produto derivado da mandioca, limitam o crescimento de empresas consumidoras. Frequentemente suas características tecnológicas são consideradas inadequadas. Inúmeros pesquisadores buscam desenvolver um indicador de produção que possa ser capaz de padronizar a fabricação desse produto. O objetivo deste estudo foi coletar amostras comerciais de amidos comercializados como “polvilho doce” e “polvilho azedo”, analisá-las para compreender relações entre propriedades físico-químicas e tecnológicas e estabelecer indicadores que possam ser empregados na produção e comercialização desses produtos. Foram coletadas 17 amostras de amido de mandioca em padarias e mercados do Estado de Minas Gerais como polvilho doce (8 amostras) e polvilho azedo (9 amostras). Foram realizadas análises de composição centesimal, parâmetros de cor (L, a*, b*, Croma e Hue), índice de expansão, volume aparente e específico, acidez titulável e pH, densidade, índice de solubilidade em água – ISA e índice de absorção de água – IAA. Os dados foram analisados por análise de variância (ANOVA) e as diferenças foram identificadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Na tentativa de estabelecer critérios para classificar dos amidos como “polvilho doce” e “polvilho azedo” e para constituir classes relacionadas à expansão, alguns parâmetros físico-químicos foram considerados na análise de componentes principais – PCA das amostras. A composição centesimal dos amidos comercializados como polvilho doce e azedo não é um parâmetro passível de utilização para determinar diferenças entre os amidos. O volume específico, a claridade (L), a acidez titulável, o pH, o índice de absorção de água e o índice de solubilidade de água são parâmetros que poderão ser considerados no estabelecimento de indicadores e diferenças entre os amidos. Não é possível classificar as amostras em polvilho doce e azedo. É possível estabelecer uma classificação em função do volume específico.

Palavras-chave: Classificação de polvilho. PCA. Volume específico.

1 INTRODUÇÃO

A procura por produtos derivados do polvilho em grandes centros mundiais tem crescido com o aumento do número de empresas no exterior fabricantes de pão de queijo, mas a falta de padronização e de volume de produção, limita este crescimento.

Frequentemente as características tecnológicas do polvilho azedo são consideradas inadequadas. Associa-se estas falhas com o fato da industrialização deste produto decorrer da fermentação natural, sem condições de controle e a secagem ao sol, processos totalmente dependentes das condições ambientais (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; CEREDA, 1988; MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA, 2010; MAEDA; CEREDA, 2001; RIVIER et al., 2001).

A diferença básica entre os polvilhos, as características gerais e as microbiológicas foram estabelecidas pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos por meio da Resolução CNNPA nº12 publicada em 1978 (BRASIL, 1978). Contudo, em 2005, a Resolução CNNPA nº 12 foi revogada, bem como o termo “polvilho” e sua classificação. A partir daí o amido passou a ser legislado conforme Resolução RDC nº263 de setembro de 2005, que regulamenta os produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos com a fixação apenas do padrão de umidade (BRASIL, 2005).

A Resolução CNNPA nº12 de 1978, vigorou até 2005, assim o não atendimento dos padrões técnicos pelos fabricantes de polvilho, reduzia a qualidade e não atendia ao mercado externo (CEREDA, 1983b, RIVERA, 1997). A partir de 2005, o mercado deparou-se com outro problema, a falta de padrões técnicos para o polvilho doce e azedo. Para a criação de padrões de qualidade é necessário considerar fatores relevantes e determináveis pela indústria. Na maior parte das pesquisas de caracterização da qualidade do polvilho realizadas foram

constatados valores frequentemente fora dos limites fixados pela Resolução CNNPA nº 12, 1978, por exemplo.

Na tentativa de estabelecer um indicador visando a produção do polvilho de forma padronizada, Cereda (1983a, 1983b) propôs uma metodologia para determinação da absorção de água e expansão do polvilho em forno. Ascheri (1992) citou a densidade como uma boa forma para determinar a absorção de água na massa. Outros consideram o teor de cinzas, fibra e proteínas em polvilho, uma vez que eles estariam relacionados ao processo de purificação do amido e fermentação (ASCHERI, 1992; MAEDA, 1999; PEREIRA et al., 1999). Outros parâmetros também podem ser considerados como: tamanho e forma dos grânulos, teor de amilose, viscosidade intrínseca, inchamento e solubilização, gelatinização e retrogradação (ALVARADO et al., 2013; RIVERA, 1997).

O objetivo deste estudo foi coletar amostras comerciais de amidos comercializados como “polvilho doce e polvilho azedo” disponíveis no mercado mineiro, analisá-las para compreender algumas relações entre propriedades físico-químicas e tecnológicas e estabelecer indicadores que possam ser empregados na produção e comercialização desses produtos.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

A mandioca é rica em carboidratos e considerada um alimento básico para a alimentação humana. Ela é produzida na África, Ásia, América do Sul e Ásia, fornecendo energia para milhões de pessoas no mundo em desenvolvimento e tem vantagens agronômicas importantes. A raiz possui de 20% a 25% de amido e pequenas quantidades de proteínas, gorduras, vitaminas e minerais (AKELY; AZOUMA; AMANI, 2010).

Há uma diversidade de alimentos à base de mandioca que variam de região para região, levando a muitos produtos diferentes, como "attiéké", "fufu", "gari", "tapioca", "agbelemi" (na África), "koji" (na Ásia), "pande", "farinha de mandioca" (AKELY; AZOUMA; AMANI, 2010; NAKAMURA; PARK, 1975), "polvilho doce", "polvilho azedo" (BERTOLINI et al., 2001).

O amido definido como todo produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas (BRASIL, 2005a), contudo, os amidos extraídos das raízes, tubérculos ou rizomas, quando não fermentado, são chamados de fécula (BRASIL, 2005b). Polvilho é o produto amiláceo fermentado extraído da raiz de mandioca que poderá ser designado como polvilho doce ou polvilho azedo (BRASIL, 1978).

A produção do polvilho no Brasil começou de forma artesanal e regional, mas com o aumento da demanda, inúmeras agroindústrias foram criadas com notável mecanização para produção desta matéria-prima (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; MAEDA, 1999; RIVIER et al., 2001).

Comumente, o processo de fabricação do polvilho doce e azedo tem início com a extração do amido da raiz de mandioca. A fécula permanece em tanques por tempos variáveis, que vão de 20 a 40 dias, dependendo das condições ambientais, podendo chegar até a 120 dias, para o polvilho azedo. Para o polvilho doce, a fécula decanta nos tanques ou canais de decantação de

três dias. Em seguida, a massa de amido fermentada é disposta sob o sol (processo muitas vezes limitante em função das condições climáticas) até que a umidade chegue a limites seguros (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; ALVARADO et al., 2013; MAEDA, 1999; MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007; RIVIER et al., 2001). Os ácidos orgânicos produzidos: propiônico, butírico, acético, fórmico, succínico e principalmente ácido láctico (CAMARGO et al., 1988), em conjunto com a radiação UVA do sol, garantem juntos a degradação das estruturas do amido por oxidação, diminuindo a viscosidade de pasta e aumentando a expansão. Além do impacto tecnológico, a fermentação reduz a toxicidade (cianeto) e dá o sabor e aroma característicos ao polvilho (GOMES; SILVA; RICARDO, 2005). Amidos, como o de milho, por exemplo, foram fermentados e secos ao sol e não apresentaram as mesmas propriedades do amido de mandioca (MESTRES et al., 2000; PEREIRA et al., 1999).

As falhas na qualidade do polvilho azedo estão comumente associadas ao àfermentação natural, sem controle, e à secagem ao sol (ALARCÓN; DUFOUR, 1998; CEREDA, 1988; MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA, 2010; MAEDA; CEREDA, 2001; RIVIER et al., 2001). Esta dependência dificulta a uniformidade do produto, mesmo em partidas de lotes da mesma origem (DIAS et al., 2011a, 2011b; MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA, 2010). Segundo Alarcón e Dufour(1998), para garantir a produção de um polvilho azedo de qualidade deve-se assegurar que a fermentação seja anaeróbica, favorecendo a produção de ácido láctico até que o pH do tanque esteja em torno de 3,5. A etapa de secagem se conduzida em secador artificial deve permitir a irradiação com luz UVA, do sol ou artificial, por tempo suficiente para reduzir a umidade até o limite que garanta sua vida útil. Muitas vezes os critérios utilizados pelas indústrias para interromper a fermentação são características externas como odor, acidificação do material, pH e presença de bolhas, mas esses critérios não têm se mostrado os únicos e apropriados para tal decisão (RIVERA, 1997).

O polvilho azedo tem além de outras, a propriedade de expansão como particularidade. Esse é um dos motivos pelos nos quais ele é amplamente utilizado no preparo de produtos panificados, como o pão de queijo e biscoitos (CAMARGO; LEONEL; MISCHAN, 2008). Outro uso do polvilho azedo seria como coadjuvante na panificação ou como ingrediente principal em formulações de pães sem glúten (ALVARADO et al., 2013; PEREIRA et al., 2004).

Com o desenvolvimento tecnológico houve grande expansão do mercado dos produtos de panificação. O congelamento das massas e a oferta de misturas prontas para pão de queijo, propiciou o surgimento de novas oportunidades, no Brasil e no exterior. Contudo, a necessidade de se padronizar a fabricação do polvilho a fim de assegurar sua qualidade se tornou mais evidente (PEREIRA et al., 2004). Os produtos derivados do polvilho ganharam destaque mundial após a vinda de estrangeiros ao Brasil durante os jogos Olímpicos de 2016 no Rio de Janeiro (HOUCK, 2016; VEJA, 2016). A procura por esses produtos em cidades como Miami e Nova Iorque tem contribuído para o aumento do número de empresas no exterior fabricantes de pão de queijo, mas a falta de padronização e de volume de produção, não tem contribuído para esta realidade (HOUCK, 2016).

O polvilho pode ser classificado como doce ou azedo. A diferença básica entre eles foi estabelecida por normas técnicas especiais descritas pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos por meio da Resolução CNNPA n°12 publicada em 1978, onde polvilho doce é aquele com acidez menor que 1mL de NaOH N 100g⁻¹ e polvilho azedo, aquele que apresenta acidez menor que 5mL de NaOH N 100g⁻¹ e maior que 1mL de NaOH N 100g⁻¹. Além disso, a resolução estabelece algumas características gerais, microbiológicas como: contagem padrão em placas (máximo 5x10⁵ g⁻¹); ausência de coliforme de origem fecal em 1g; clostrídios sulfito redutores (máximo 2x10 g⁻¹); ausência de *Staphylococcus aureus* em 0,1 g; ausência de

salmonelas em 25g; bolores e leveduras (máximo 10^3 g^{-1}) e *Bacillus cereus* (máximo 10^3 g^{-1}) (BRASIL, 1978). Contudo, em 2005, a Resolução CNNPA nº 12 foi revogada, bem como o termo “polvilho” e sua classificação. A partir daí o amido passou a ser considerado um produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas; e os amidos extraídos de tubérculos, raízes e rizomas podem ser também designados de fécula, conforme definido pela Resolução RDC nº263 de setembro de 2005, que regulamenta os produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Nela está fixada apenas o padrão de umidade para amidos em um valor limite de $18 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Até 2005, enquanto vigorava a Resolução CNNPA nº12 de 1978, o não atendimento dos padrões técnicos pelos fabricantes de polvilho, limitava a qualidade e não atendia ao mercado externo (CEREDA, 1983b; RIVERA, 1997). A partir de 2005, o mercado deparou-se com outro paradigma, a falta de padrões técnicos para o polvilho doce e azedo. As polvilharias começam a perder espaço para amidos modificados com expansão e a indústria de panificação brasileira sofre pelas variações de qualidade da principal matéria-prima usada na fabricação de produtos tradicionais como pães de queijo e biscoitos.

Para a criação de padrões de qualidade é necessário estabelecer fatores relevantes que sejam possíveis de instituir índices de fácil determinação pela indústria (ASCHERI, 1992; CEREDA, 1983). Levando em conta pesquisas de caracterização da qualidade do polvilho realizadas por Dias et al. (2011a, 2011b), Garcia et al. (2016), Machado, Araújo e Pereira (2010), Maeda e Cereda, (2001), Marcon (2009), Pereira et al. (2004), Ascheri (1992), observa-se resultados discrepantes, constatando a falta de padronização. Os polvilhos frequentemente estavam fora dos limites fixados pela legislação brasileira (Resolução CNNPA nº 12, 1978) para: acidez titulável, cinzas e umidade, por exemplo.

Na tentativa de estabelecer um indicador de qualidade para direcionar a produção do polvilho e a padronização em condições controladas, Cereda (1983a, 1983b) propôs uma metodologia para determinação da absorção de água e expansão do polvilho em forno. Estes fatores são considerados muito importantes para o consumidor e por isso, por muitas vezes ditos como os melhores indicadores de qualidade (TAEWEE, 2011). Entretanto, outros fatores estão ligados a expansão final. Três fatores estão relacionados a expansão do polvilho, a) a pressão de vapor d'água aprisionada nas células durante o assamento, b) modificações nas propriedades mecânicas durante o cozimento, afetando a reologia e o comportamento da expansão da massa, e c) as perdas de água do miolo que dependem da permeabilidade da massa a água (BERTOLINI et al., 2001).

Ascheri (1992) cita a densidade como uma boa forma para determinar a absorção de água na massa, uma vez que quanto menor é a absorção, menos densa será a massa. Frequentemente são determinados o teor de cinzas, fibra e proteínas em polvilho, uma vez que eles estariam relacionados ao processo de purificação do amido e fermentação (ASCHERI, 1992; MAEDA, 1999; PEREIRA et al., 1999). Outros parâmetros também devem ser considerados como: tamanho e forma dos grânulos, teor de amilose, viscosidade intrínseca, inchamento e solubilização, gelatinização e retrogradação (RIVERA, 1997).

Segundo Alvarado et al.(2013), a proporção de amilose presente influencia negativamente a expansão, ou seja, amidos de mandioca com baixos teores de amilose tenderiam a produzir polvilhos com maior expansão. Essa redução estaria ligada aos complexos nos quais a amilose é envolvida, como amilose-lipídeo.

A expansão do polvilho é comumente correlacionada com alterações nas propriedades termomecânicas. Ela estaria intimamente ligada à velocidade de gelatinização do amido, sendo favorecida pelo teor de água (BERTOLINI et al.,

2001; SILVA; FAÇANHA, 1996), pela sua baixa viscosidade de pasta, elevado inchaço e alta solubilização e pela presença de grupos carboxila, introduzidos durante a fermentação e secagem ao sol (ZHU, 2015).

Garcia et al.(2016) concluíram que os polvilhos com acidez titulável próxima ao limite máximo de 5mL de NaOH N 100g⁻¹ tiveram os grânulos de amido degradados apenas na região amorfa. Já aqueles com acidez acima deste limite foram os mais afetados pelos ácidos orgânicos; sugerindo o início da degradação da região cristalina. Os autores ainda citam que a temperatura de gelatinização e entalpia se mostraram importante na classificação do amido de mandioca em relação às suas características estruturais e propriedades físico-químicas.

Leonel, Martins e Mischan(2010) afirmam que alguns parâmetros diferenciam o polvilho azedo do doce, onde o primeiro tem menor viscosidade, menor temperatura inicial de pasta e nenhuma tendência a gelatinização durante resfriamento. Nakamura e Park(1975) já consideram um polvilho azedo como sendo aquele com pH próximo a 4,0. Mas Ascheri e Vilela(1995) afirmam que a composição química não tem se mostrado uma boa forma para avaliar a qualidade do polvilho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Grãos, Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos, da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Foram coletadas 17 amostras de amido de mandioca em padarias e mercados no Estado de Minas Gerais como polvilho doce (8 amostras) e polvilho azedo (9 amostras). Foram utilizados os amidos descritos na Tabela 2, sendo que os códigos PD correspondem às amostras de polvilho doce e os códigos PA correspondem às amostras de polvilho azedo. Utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com 17 tratamentos e três replicatas.

A umidade das amostras foi feita por método gravimétrico, por secagem em estufa (Mod. 320-SE, Datamed, Brasil), a 105 °C, por uma hora conforme método 925.10 (Association of Official Analytical Chemists- AOAC, 2000).

O extrato etéreo foi obtido por extração contínua em aparelho tipo Soxhlet (TE-044, Tecnal, Brasil), usando éter etílico como extrator, segundo método 920.39 (AOAC, 2000).

A matéria mineral foi determinada com base na perda de peso da amostra, após ser submetida à calcinação em mufla (Mufla, FornusMagnu's, Brasil) a 550 °C, seguindo-se de resfriamento em dessecador, por uma hora, de acordo com método 923.03 (AACC, 2000).

A percentagem de proteína foi determinada pelo método de micro-Kjeldahl, com digestão, destilação e titulação final com determinação da percentagem de nitrogênio da amostra (método 960.52), utilizando 6,25 como fator de conversão (AOAC, 2000).

O conteúdo de fibra bruta foi obtido pelo método gravimétrico, após digestão, filtragem e secagem do precipitado (BRASIL, 2005).

O extrato não nitrogenado foi determinado pela subtração da soma do conteúdo de umidade, proteína, extrato etéreo, fibra bruta e matéria mineral em 100g.

Os resultados para composição centesimal foram expressos em g 100g⁻¹.

Tabela 2 - Codificação das amostras de polvilho considerados no estudo.

Código	Tipo de polvilho / Cidade de origem
PD1	Polvilho Doce – Nova Londrina /PR
PD2	Polvilho Doce – Turvolândia/MG,
PD3	Polvilho Doce – Cachoeira de Minas/MG,
PD4	Polvilho Doce – Formiga/MG,
PD5	Polvilho Doce – Cianorte/PR
PD6	Polvilho Doce – Conceição dos Ouros/MG
PD7	Polvilho Doce – Paranavaí/PR
PD8	Polvilho Doce – Bom Despacho/MG
PA1	Polvilho Azedo– Santa Cruz do Monte Castelo/PR
PA2	Polvilho Azedo – Conceição dos Ouros/MG,
PA3	Polvilho Azedo - Formiga /MG.
PA4	Polvilho Azedo – Formiga/MG.
PA5	Polvilho Azedo – Cianorte/PR
PA6	Polvilho Azedo – Conceição dos Ouros/MG
PA7	Polvilho Azedo – Paranavaí/PR
PA8	Polvilho Azedo – Bom Despacho/MG
PA9	Polvilho Azedo – Divinópolis/MG

Fonte: Do autor (2017).

Os parâmetros de cor L (claridade), a* (verde a vermelho), b* (azul a amarelo), Croma e Hue (saturação) foram determinados em colorímetro Konica Minolta (Chroma Meter CM700, Konica Minolta, Brazil) com iluminante D65 e SCE excluído.

Para determinar o índice de expansão, volume aparente e específico foi utilizada metodologia proposta por Maeda e Cereda (2001). Foram pesados 50g de polvilho e sobre a amostra colocados aproximadamente 40mL de água fervente. A massa foi modelada, testando-se a consistência nas mãos até tornar-se homogênea e macia suficiente para ser moldada. Caso permanecesse dura e quebradiça, um pouco mais de água fervente era adicionado até obter-se a consistência ideal. Com a massa modelada foram confeccionados cinco biscoitos redondos de aproximadamente 10 gramas cada. Foram distribuídos em assadeira e levados ao forno elétrico à temperatura de 200°C, por 25 minutos. O índice de expansão foi calculado considerando a razão entre o diâmetro final dos expandidos e o diâmetro inicial. O volume (cm³), medido por meio do deslocamento de sementes de painço em um recipiente de volume conhecido, contendo a amostra, para uma proveta graduada (GRISWOLD, 1972). O volume específico, expresso em cm³ g⁻¹, foi calculado pela divisão do volume (cm³) pelo peso (g) das amostras (GRISWOLD, 1972). A densidade dos expandidos, expressa em g cm⁻³, foi determinada pela razão entre o peso (g) e o volume (cm³) dos biscoitos confeccionados.

A acidez titulável e pH foram determinadas conforme metodologia descrita por Plata Oviedo (1998).

Para determinação do pH usou-se 10 g de amido (matéria seca) que foram dispersos em 100 mL de água deionizada e a suspensão agitada por 10 min. Cessada a agitação, mediu-se o pH imediatamente, em potenciômetro calibrado. Em seguida, a acidez foi determinada na mesma amostra, adicionando-se NaOH 0,1N até que o pH chegasse a 8,3 (pH onde ocorre a viragem de cor de fenolftaleína). O resultado foi expresso em meq 100g⁻¹ de amostra em base seca.

A densidade absoluta (ρ) foi determinada como descrito por Leach e Schoch (1964). Foram utilizados picnômetros de 25 ml com massa conhecida

para em seguida medir-se a massa do picnômetro com xileno (b), densidade de xileno (d) e a massa do picnômetro com xileno e amido (c), utilizando-se 5 g de amido (matéria seca). A densidade absoluta foi calculada pela Equação 1.

$$p = \frac{ad}{a+b-c} \quad (1)$$

O índice de solubilidade de água – ISA e índice de absorção de água – IAA foram realizadas conforme Leach (1965). A análise é desenvolvida em tubos de centrífuga de 50 mL. A determinação envolve a suspensão em 40 mL de água deionizada de uma massa de amostra (250 mg), que foi colocada em banho-maria, sendo mantida em suspensão por agitação mecânica. Após 30 min de tratamento térmico, os tubos foram levados à centrífuga (2.200 rpm/10 min.) para a separação de fases. O sobrenadante foi coletado e seco para a quantificação da fração solúvel e os tubos, contendo os grânulos de amido intumescidos, pesados. A solubilidade é expressa em porcentagem em peso enquanto o poder de inchamento em vezes de ganho de peso em relação à massa de amostra inicial. O teste foi feito em temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 75°C e 85°C. Os resultados foram expressos em porcentagem (%).

Os dados foram analisados por análise de variância (ANOVA) e as diferenças foram identificadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) usando o software livre SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2011).

3.1 Proposta de classificação de amidos comercializados como polvilho

Na tentativa de estabelecer critérios para classificar os amidos como “polvilho doce” e “polvilho azedo”, os parâmetros físico-químicos: volume específico, acidez titulável total, claridade, pH; IAA e ISA ambos a 60°C, foram considerados na análise de componentes principais – PCA das amostras de

amidos comercializados no Estado de Minas Gerais. A PCA foi gerada pelo software Chemoface versão 1.61 (NUNES et al., 2012), com dados centrados na média, e a partir deles foi gerado um dendograma, usando a distância euclidiana, na tentativa de promover a formação de grupos de amidos com as mesmas características.

Para constituir classes relacionadas a expansão, a regra de distribuição de frequência de Sturges foi utilizada sobre os resultados obtidos para o volume específico de cada amido comercializado como polvilho. A amplitude entre classes dos amidos foi estabelecida e os representantes de cada classe foram escolhidos por possuírem volume específico próximo a média de cada classe. Em seguida, os mesmos parâmetros físico-químicos considerados para classificação anterior foram utilizados na PCA, com dados centrados na média, pelo software Chemoface versão 1.61 (NUNES et al., 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3, estão apresentadas as características físicas e químicas de amostras de amidos de mandioca avaliadas. As umidades de todos os amidos situam-se dentro do intervalo aceito pela legislação vigente. A Resolução RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005, que regulamenta os produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos, estabelece como limite máximo de umidade para amidos de mandioca $18\text{g } 100\text{g}^{-1}$ (BRASIL, 2005b). Os amidos PA8 e PA7 foram os que apresentaram a maior ($15,43\text{g } 100\text{g}^{-1}$) e a menor ($10,32\text{g } 100\text{g}^{-1}$) umidade, respectivamente, ambos comercializados como polvilho azedo.

Quanto ao extrato etéreo, não houve diferença entre os amidos, que apresentaram um teor médio de $0,35\text{g } 100\text{g}^{-1}$. Estes resultados são muito superiores aos obtidos por Ascheri e Vilela (1995) que encontraram após 60 dias de fermentação $0,004\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de lipídeos em amostras de polvilho.

Já para o teor de proteínas, ocorreu o oposto, os autores citados encontraram teores mais elevados de $0,58\text{g } 100\text{g}^{-1}$ a $0,95\text{g } 100\text{g}^{-1}$. O teor de proteínas do amido PA9 destacou-se pelo menor conteúdo comparado ao teor médio dos outros amidos que foi de $0,1\text{g } 100\text{g}^{-1}$. Segundo Belanger et al. (2002), raízes com alto conteúdo de proteínas podem ter tido maior densidade de plantio e Hoover (2001), complementa afirmando que proteínas e cinzas estão presentes em quantidades reduzidas nos amidos de raízes e tubérculos, e que quando em quantidades elevadas podem interferir no processo de extração, reduzindo o rendimento final.

Considerando o teor de cinzas, o tratamento PA4 e PA9 destacaram positivamente em relação aos demais com um teor muito baixo. Entretanto, os amidos PA6 e PD6 obtiveram os maiores teores de cinzas ($0,19\text{g } 100\text{g}^{-1}$). As amostras se posicionaram abaixo dos valores encontrados por Pereira (1994) ao avaliar amostras de polvilho fabricadas com e sem inóculo. O teor de cinzas está

relacionado tanto com as características intrínsecas à raiz, manejo adotado e condições sazonais, quanto à possíveis fraudes e/ou processamento inadequado, como lavagem e descascamento incompletos. Quanto menor o teor de cinzas, melhor a qualidade do amido (FIORDA et al., 2013; LEONEL; CEREDA, 2002).

Tabela 3 - Características físicas e químicas de amostras de amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais*.

Codificação	Umidade	Extrato Etéreo	Proteína	Cinzas	Fibra bruta	Fração Glicídica
PD1	12,85 defg	0,49 a	0,09 a	0,16 ab	0,03 a	86,38 c
PD2	13,38 fghi	0,13 a	0,08 a	0,13 ab	0,51 a	85,77 bc
PD3	12,64 bcdef	0,48 a	0,10 a	0,11 ab	0,23 a	86,43 c
PD4	13,04 defg	0,16 a	0,11 a	0,15 ab	0,66 a	85,87 bc
PD5	12,25 bcd	0,29 a	0,12 a	0,12 ab	1,39 a	85,87 bc
PD6	12,03 bc	0,26 a	0,11 a	0,19 b	0,84 a	86,56 c
PD7	11,93 b	0,34 a	0,12 a	0,14 ab	0,91 a	86,57 c
PD8	13,52 ghi	0,37 a	0,11 a	0,12 ab	2,15 a	83,77 ab
PA1	12,60 bcdef	0,36 a	0,07 a	0,08 ab	0,03 a	86,85 c
PA2	13,55 ghi	0,94 a	0,08 a	0,10 ab	0,24 a	85,09 abc
PA3	13,22 efgh	0,39 a	0,10 a	0,15 ab	0,69 a	85,44 abc
PA4	12,54 bcde	0,22 a	0,08 a	0,06 a	0,45 a	86,66 c
PA5	12,80 cdefg	0,31 a	0,11 a	0,14 ab	0,28 a	86,36 c
PA6	14,13 i	0,32 a	0,12 a	0,19 b	1,62 a	83,62 ab
PA7	10,32 a	0,20 a	0,12 a	0,13 ab	1,92 a	87,30 c
PA8	15,43 j	0,33 a	0,09 a	0,12 ab	0,97 a	83,09 a
PA9	13,94 hi	0,36 a	0,37 b	0,06 ab	0,19 a	85,07 abc

Legenda: *médias de três repetições. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Fonte: Do Autor (2017).

As amostras apresentaram baixa quantidade de fibras, um comportamento positivo para a qualidade do produto final. Os amidos apresentaram $0,77\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de fibra bruta em média.

A fração glicídica no amido ou fécula ou polvilho é de extrema importância, pois, trata da pureza dos produtos. Esta fração representa os carboidratos, que contém o amido como representante nestes produtos. Os amidos PD1, PD3, PD6, PD7, PA1, PA4, PA5 e PA7 se destacaram dos demais por apresentarem os maiores teores de carboidratos. Já em contrapartida está o amido PA8 que teve destaque negativo para a fração glicídica com $83,09\text{g } 100\text{g}^{-1}$.

Considerando a composição centesimal de um amido, fécula ou polvilho, deseja-se a maior pureza possível. Na maioria dos processos de extração do amido pode ocorrer o carreamento de substâncias como proteínas, lipídios e sais minerais que são consideradas contaminantes do produto. Esses contaminantes geralmente estão presentes em pequenas quantidades, apesar disso, podem interferir nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (LEONEL; CEREDA, 2002).

De acordo com Rocha et al. (2008), quando a soma destes constituintes for menor ou igual a 1% do total, indica que o amido apresenta alto grau de pureza, e que o processo de extração foi eficiente. Apesar de que alguns componentes químicos como proteínas, cinzas e fibras podem ser acrescentados a estes produtos em decorrência de contaminações em processos pós extração (ASCHERI; VILELA, 1995). Quando levado em consideração todas as frações que são consideradas impurezas, tem-se que, as amostras PD8, PD6 e PA7 obtiveram a maior proporção ($\geq 2\text{g } 100\text{g}^{-1}$). Os demais amidos apresentaram baixa proporção, destacando-se os amidos PD1 e PD4 ($< 0,8\text{g } 100\text{g}^{-1}$). Camargo et al. (1988) ao avaliarem amidos industriais de mandioca e polvilho verificaram que o amido era muito puro (99,5% de amido), com apenas 0,1% de cinzas, com

teor de proteínas não detectável. Já o polvilho continha cerca de 95,2% de amido, com pequenas quantidades de cinzas (0,31%) e proteína (0,34%).

Ao avaliar a composição centesimal de polvilhos com intuito de aplicá-los em extrusados com fibras, Camargo, Leonel e Mischon (2008) encontraram alta concentração de lipídeos ($4,6\text{g } 100\text{g}^{-1}$) e baixa concentração de amido ($79\text{g } 100\text{g}^{-1}$). Observando os resultados encontrados por esses autores pode-se dizer que os amidos avaliados no presente estudo apresentaram considerável concentração de amido. A pureza considerável dos amidos avaliados pode estar relacionada ao aumento da mecanização nas fecculárias.

Na Tabela 4 estão apresentadas as características tecnológicas de amostras amidos comercializados em Minas Gerais. Observando os resultados encontrados para o potencial hidrogeniônico (pH) percebe-se que há grande variabilidade neste parâmetro entre os amidos. Destaca-se pelo baixo pH o amido PA8 (2,93) e pelo alto pH os amidos PD6, PD1 e PD7 (4,18; 5,04; 5,76, respectivamente). A amostra PA8, a qual se trata de um amido comercializado como polvilho azedo apresentou pH baixo, como era esperado, pois remete ao processo de fermentação natural.

A produção de ácidos orgânicos durante a fermentação, acidifica o amido e em decorrência da presença de maior número de grupos carboxílico no meio o pH cai e acidez sobe (CEREDA; LIMA, 1985; DEMIATE et al., 1999; GARCIA et al., 2016; MESTRES; ROUAU, 1997; PETRUCCELLI et al., 1983). Demiate e Kotovicz (2011) avaliando as características tecnológicas de amidos comercializados no mercado brasileiro obteve amostras com pH de 2,79 a 6,11 e a acidez de 0,22 a 8,63mL de NaOH 1N 100 g^{-1} enquanto no presente estudo a média de pH e acidez dos polvilhos doces foi de 4,15 e 4,3mL de NaOH 1N 100 g^{-1} e para os azedos foi de 3,70 e 5,95mL de NaOH 1N 100 g^{-1} , respectivamente.

Tabela 4 - Características tecnológicas de amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais.

Codificação	pH	ATT	DA	VE	IE
PD1	5,04 i	1,33 a	1,70 ab	6,25 bc	2,13 bc
PD2	3,72 cdef	6,96 e	1,63 ab	11,26 d	2,34 c
PD3	3,65 cde	9,44 g	1,67 ab	11,68 d	2,36 c
PD4	4,14 gh	3,26 b	1,47 a	10,97 d	2,36 c
PD5	3,56 cd	3,03 b	1,83 b	8,89 bcd	2,22 c
PD6	4,18 h	3,06 b	1,54 ab	8,66 bcd	2,38 c
PD7	5,76 j	1,20 a	1,73 ab	2,20 a	1,37 a
PD8	3,20 ab	6,13 d	1,81 ab	12,11 d	2,34 c
PA1	3,96 fgh	3,39 b	1,77 ab	5,33 ab	2,05 bc
PA2	3,88 efg	7,65 f	1,65 ab	11,04 d	2,34 c
PA3	3,82 def	8,20 f	1,58 ab	11,69 d	2,36 c
PA4	3,98 gh	3,16 b	1,71 ab	9,29 cd	2,30 c
PA5	3,49 bc	5,13 c	1,77 ab	9,30 cd	2,32 c
PA6	3,66 cde	7,63 f	1,73 ab	9,42 cd	2,26 c
PA7	3,47 bc	5,46 c	1,71 ab	5,08 ab	1,77 c
PA8	2,93 a	9,26 g	1,79 ab	10,00 cd	2,32 c
PA9	4,14 gh	3,63 b	1,64 ab	9,49 cd	2,32 c

Legenda: *médias de três repetições. ATT – acidez titulável total. DA – densidade absoluta. VE – volume específico. IE – Índice de expansão. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Fonte: Do Autor (2017).

Os valores encontrados para acidez titulável total, onde os amidos PD7 (1,20mL de NaOH 1N 100g⁻¹) e PD1 (1,33mL de NaOH 1N 100g⁻¹) se destacam pela baixa acidez e os amidos PA8 (9,26mL de NaOH 1N 100g⁻¹) e PD3 (9,44mL de NaOH 1N 100g⁻¹) pela alta acidez. Nesse parâmetro, vale destacar algo indesejado, um dos amidos comercializados com polvilho doce, a amostra PD3, se destacou pela alta acidez. Corroborando com os resultados temos que a

acidez e pH dos amidos comercializados como polvilho doce estão próximos ao do amido de mandioca nativo que apresentou pH de 4,99 e acidez correspondente a 0,75mL de NaOH 1N 100g⁻¹ de amido em estudo que avaliou amidos comercializados no Brasil (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

Segundo Garcia et al. (2016), a acidez elevada do amido provoca o início da degradação dos cristais tipo B, preferencialmente por ácidos orgânicos. Em amidos com acidez menor que 5mL de NaOH 1N 100 g⁻¹a degradação ocorreu preferencialmente nas regiões amorfas do grânulo de amido pela ação ácida. Já os amidos de mandioca com acidez superior a 5mL de NaOH 1N 100 g⁻¹tiveram iniciada a degradação da região cristalina, que foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e conteúdo de amilose aparente.

Quanto a densidade dois amidos, destacam-se o amido PD4 e o PD5, com a maior (1,83g mL⁻¹) e a menor (1,47g mL⁻¹) densidade absoluta, respectivamente.

Até 2005, enquanto a Resolução CNNPA nº12 de 1978 ainda era válida, estabelecia-se pela acidez do produto sua classificação como polvilho doce (acidez <1mL de NaOH 1N 100g⁻¹) e polvilho azedo (1mL de NaOH 1N 100g⁻¹> acidez < 5mL de NaOH 1N 100g⁻¹). Todas as amostras comercializadas como polvilho doce apresentam acidez acima de 1mL de NaOH 1N 100g⁻¹ e seis amostras comercializadas como polvilho azedo apresentaram acidez acima de 5mL de NaOH 1N 100g⁻¹. Se estivesse válida, apenas 3 das 17 amostras avaliadas atenderia a essa resolução. Considerando a acidez e o volume específico das amostras avaliadas, observa-se que não há uma relação próxima entre a acidez e o volume específico. Talvez porque a elevada acidez, como afirmado por Garcia et al. (2016), seja responsável pela degradação da região cristalina alterando os mecanismos de expansão do polvilho.

Dos parâmetros tecnológicos, o volume específico (VE) e o índice de expansão (IE) são de grande importância, por possibilitar novas aplicações,

agregar valor e possibilitar o desenvolvimento de produtos com características sensoriais próprios. Quanto ao volume, é esperado que amidos comercializados como polvilho azedo propiciem maior volume e índice de expansão aos produtos como pães de queijo e biscoitos, que amidos comercializados como polvilho doce. Segundo Camargo, Leonel e Mischan (2008) o VE é uma medida da expansão volumétrica, que é a soma das expansões radial e axial. Estes autores observaram que alta umidade e o alto conteúdo de fibras atuam negativamente para a expansão do polvilho durante a extrusão. Diante disso, destacamos as amostras PD7 e PD8, com o menor ($2,2\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) e o maior ($12,11\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) volume específico, respectivamente. Vale ressaltar que apesar de PD8 ter obtido um dos maiores teores de fibra ($0,97\text{g}\ 100\text{g}^{-1}$) os resultados corroboram com Camargo, Leonel e Mischan (2008) que ao determinarem os parâmetros ideais para produção de biscoitos extrudados constataram bons volumes em misturas com até $2\text{g}\ 100\text{g}^{-1}$ de fibras.

É importante dizer que a maior parte dos amidos testados se mostraram com bom volume específico, apresentando-se com comportamento igual ao da amostra PD8. O contrário pode ser dito para a amostra PD7, que teve apenas outros dois amidos iguais, o PA1 e o PA7. Vale ressaltar que as amostras PA1 e PA7, comercializadas como polvilho azedo, estão localizados no grupo dos amidos com baixo volume. Esta característica não era esperada, visto que frequentemente associa-se a alta expansão ao polvilho azedo em decorrência à sua alta acidez titulável total, ou seja, o polvilho azedo tenderia a ter maior volume específico que o polvilho doce. Contudo, observa-se que, tanto amidos comercializados como polvilho doce, quanto amidos comercializados como polvilho azedo apresentaram volume específico considerável e/ou igual.

O IE dá destaque para apenas um amido, a amostra PD7, comercializada como polvilho doce, que obteve o menor índice de expansão (1,37) entre as amostras testadas. As demais amostras podem ser consideradas iguais, com

índice médio de 2,26. Esses resultados corroboram com os resultados encontrados para o IE de biscoitos fabricados com fibras (CAMARGO; LEONEL; MISCHAN, 2008). Pereira (1994) também obteve IE de polvilhos fermentados com e sem inoculo próximo ao obtido nesse experimento.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros de cor avaliados nas amostras de alguns dos amidos comercializados no Estado de Minas Gerais. A claridade (L) do amido é parâmetro importante, visto que amidos com alterações de cor podem provocar mudanças sensoriais, relacionadas a cor nos produtos finais. Assim, dá-se destaque para a amostra PD7, como sendo a amostra mais clara (97,08). Como destaque negativo está a amostra PD2, por se colocar como a mais escura dentre as demais (93,12). Amostras claras comumente são associadas às amostras mais puras. Contudo, polvilhos quando recolhidos com alta umidade ou quando necessitam de mais de um dia de exposição ao sol para atingirem a umidade adequada para comercialização tendem a apresentar-se mais escuros. Apesar dessa diferença todas as amostras apresentaram coordenada L (claridade) acima de 90, podendo, dessa forma, considerá-las ainda na escala do branco.

A coordenada a^* , que mede a variação de cor entre o verde e o vermelho, temos que todas as amostras tenderam ao vermelho, contudo, ainda se mantiveram na escala do cinza. A coordenada b^* , que mede a variação de cor entre azul e amarelo, mostrou que os amidos tendem a coloração amarela, mas ainda assim, como para a coordenada a^* , permaneceram na escala do cinza. Diferente disso foi observado que a amostra PD2, se posiciona mais próxima a região do amarelo. Como esperada, a intensidade de cor das amostras apresentou-se baixa, com Cromo próximo ao zero indicando intensidade de cor próxima a área cinzenta, confirmando o que foi obtido para as coordenadas a^* e b^* . Já o ângulo Hue, que indica a tonalidade da amostra, apresentou na grande maioria das amostras valores abaixo de 90° , indicando tonalidade vermelha. A

exceção foi a amostra PD1 que apresentou ângulo Hue acima de 90°, indicando tonalidade amarela.

Tabela 5 - Parâmetros de cor de amidos de mandioca comercializados no Estado de Minas Gerais.

Codificação	L	a*	b*	Croma	Hue
PD1	96,69 h	-0,24 a	4,19 b	4,19 b	93,32 l
PD2	93,12 a	1,22 k	7,40 g	7,50 g	80,68 a
PD3	93,86 b	0,80 i	6,57 f	6,62 f	83,11 cd
PD4	94,61 c	0,76 i	6,39 f	6,44 f	83,29 cde
PD5	96,26 fg	0,45 e	4,78 cd	4,80 cd	84,69 gh
PD6	95,07 d	0,68 h	5,37 e	5,42 e	82,76 c
PD7	97,08 i	0,16 b	3,56 a	5,57 a	87,44 k
PD8	95,68 e	0,59 g	5,36 e	5,39 e	83,73 ef
PA1	95,58 e	0,53gh	5,28 e	5,30 e	84,23 fg
PA2	93,86 b	0,97 j	6,73 f	6,79 f	81,80 b
PA3	93,96 b	0,79 i	6,50 f	6,55 f	83,06 cd
PA4	95,54 e	0,30 c	5,42 e	5,43 e	86,83 j
PA5	96,51 h	0,37 d	4,57 bc	4,59 bc	85,31 i
PA6	93,95 b	0,52 f	5,20 de	5,21 de	84,86 hi
PA7	96,36 g	0,37 d	4,30 b	4,32 b	85,10 hi
PA8	96,17 f	0,40 de	4,80 cd	4,81 cd	85,21 hi
PA9	95,52 e	0,59 g	5,26 e	5,29 e	83,54 de

Legenda: * médias de três repetições. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p>0,05$).

Fonte: Do Autor (2017).

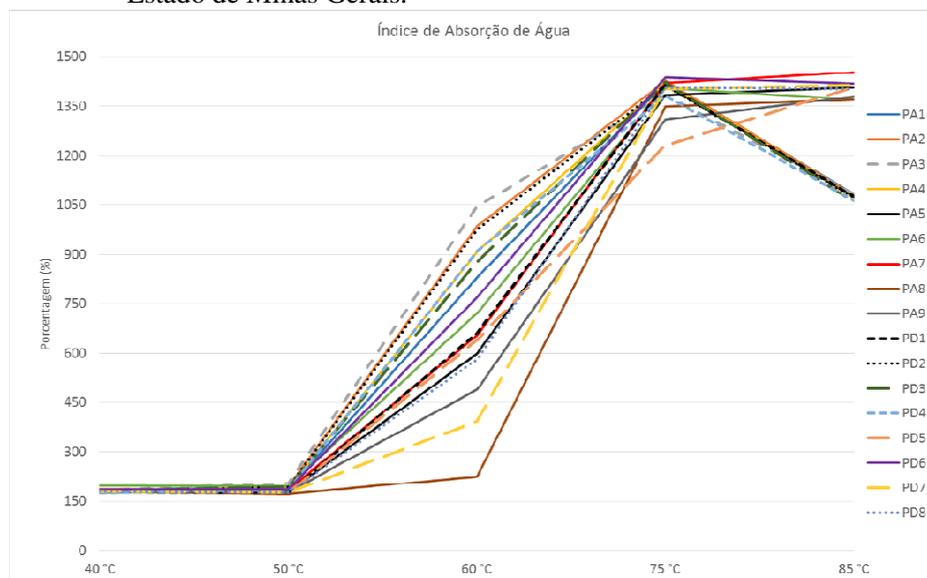
Como já mencionado, os valores para claridade são altos, acima de 90, os valores de a* e b* estão na região do cinza, assim pode-se afirmar que os resultados encontrados para cor sugerem produtos brancos.

Nas Figuras 1 e 2 estão representados os resultados colhidos para o índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA) de amidos comercializados no Estado de Minas Gerais. O IAA determina quanto de

água o amido é capaz de absorver em relação a sua massa em diferentes temperaturas. O IAA e o ISA das amostras aumentaram com a temperatura, como esperado devido ao cozimento dos grânulos de amido sob excesso de água. A fermentação provoca o enfraquecimento das forças associativas que mantêm os grânulos de amido intactos, aumentando assim o ISA e o IAA (ASCHERI; VILELA, 1995).

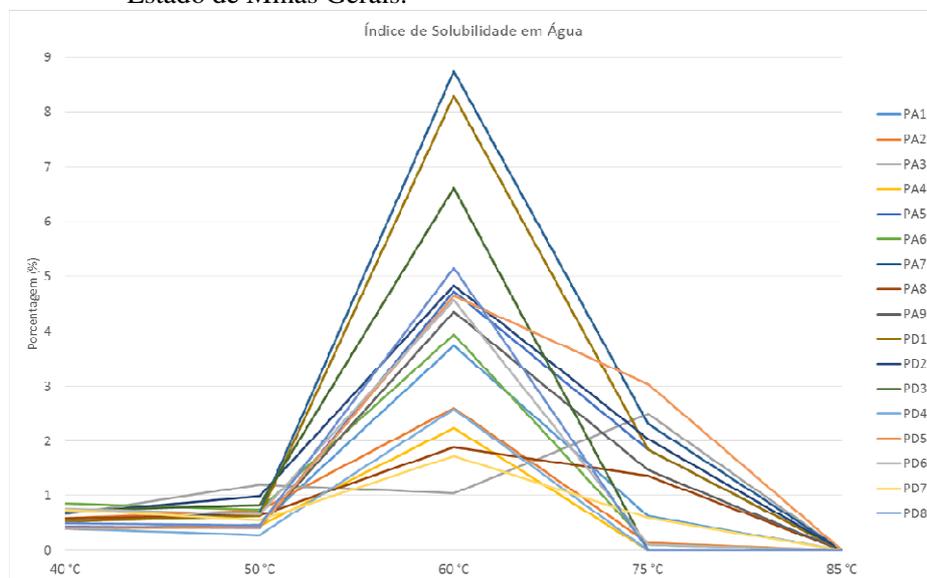
Todos os amidos avaliados possivelmente possuem temperatura de gelatinização entre 50°C e 60°C, sendo a grande maioria possivelmente com temperatura próxima aos 50°C. Este padrão não se enquadra aos amidos PA8, PA9 e PD7 que deslocaram este parâmetro para próximo dos 60°C. Aos 75°C todos os amidos, com exceção do PD5, PA8 e PA9, apresentaram máxima absorção de água, indicando que a temperatura de dilatação máxima se estabeleceu entre os 60°C e 75°C. Já para os amidos PD5, PA8 e PA9, a dilatação máxima ocorreu entre os 75°C a 85°C. O poder de inchamento observado não corrobora com amostras de polvilho azedo e doce avaliados por Demiate e Kotovicz (2011) que apresentaram IAA altos, entre 80 e 90°C.

Figura 1 - Índice de absorção de água de alguns amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 2 - Índice de solubilidade em água de alguns amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.



Fonte: Do Autor (2017).

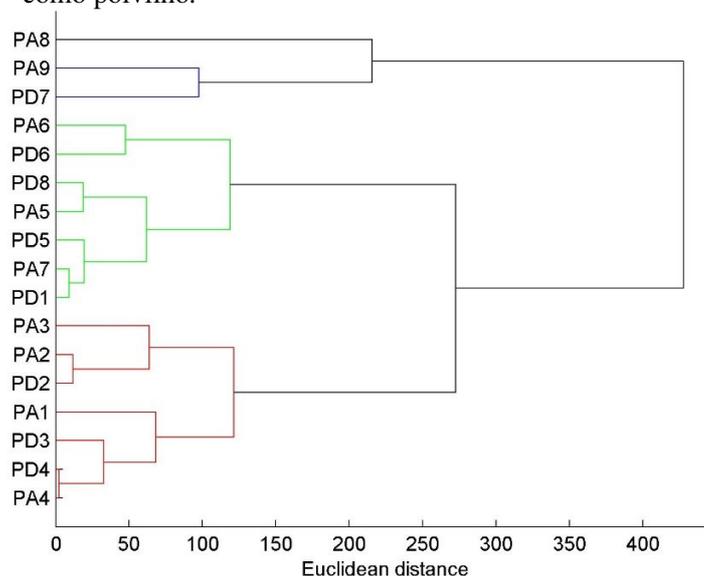
Na Figura 2, observa-se a formação de três grupos com comportamentos diferentes aos 60°C. O primeiro grupo apresentou baixa solubilidade (<3%) a essa temperatura, ele é formado pelos amidos PA2, PA3, PA4, PA8 PD4 e PD7. O segundo, solubilidade intermediária (entre 3% e 6%), formada pelos amidos PA1, PA5, PA6, PA9, PD2, PD5, PD6 e PD8. Por fim, o terceiro grupo formado pelos amidos PA7, PD1 e PD3, com solubilidade alta, maior que 6%. Já após aquecimento a 75°C, todos os amidos comportaram-se da mesma forma, reduzindo a solubilidade, com exceção de um deles que se comportou de forma contrária. O amido PA3, aumentou o índice de solubilidade nessa temperatura. Aos 85°C todos os amidos comportaram-se da mesma forma, reduzindo a zero sua solubilidade. A redução da solubilidade em água se dá pela gelatinização total do amido a essa temperatura. Demiate e Kotovicz (2011) encontrou ISA de amidos de mandioca nativos e azedos superiores a 30% aos 80°C e 90°C.

4.1 Proposta de classificação de amidos comercializados como polvilho

Na Figura 3 os amidos comercializados como polvilho no Estado de Minas Gerais estão dispostos em grupos. Eles foram formados em um dendograma que considera similaridades entre algumas características físico-químicas. Na tentativa de dividir as amostras em polvilho doce e azedo, levou-se em consideração apenas a acidez titulável total e o pH das amostras.

No dendograma é possível formar dois grupos distintos; um formado pelas amostras PA6, PD6, PD8, PA5, PD5, PA7, PD1 (GRUPO A) e outro formado pelas amostras PA3, PA2, PD2, PA1, PD3, PD4, PA4 (GRUPO B). Algumas amostras não se enquadraram em nenhum grupo, são elas: PD7, PA9 e PA8.

Figura 3 - Dendrograma dos amidos comercializados no Estado de Minas Gerais como polvilho.



Fonte: Do Autor (2017).

O grupo A apresentou acidez média de 4,54mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e pH médio de 3,80. Contudo, vale lembrar que a acidez variou de 1,33mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ a 7,6mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e o pH variou de 3,19 a 2,03 entre as amostras do mesmo grupo. No grupo B, a acidez média foi 6,0mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e o pH médio 3,9. Assim como ocorreu no grupo A, a amplitude da acidez e do pH no grupo B também foi alta, com acidez variando de 3,16mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ a 9,44mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e pH variando de 3,65 a 4,13. Diante disso, não foi possível estabelecer uma relação entre polvilho doce e azedo considerando esses parâmetros.

As amostras que não se enquadraram em nenhum grupo têm características muito particulares. A amostra PD7 possui acidez de 1,20mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e pH de 5,76. A acidez e o pH situaram-se próximos aos da fécula de mandioca que apresenta pH 4,99 e acidez de 0,75mL de NaOH 1 N.100 g⁻¹ conforme resultados encontrados por Demiate e Kotovicz (2011). O

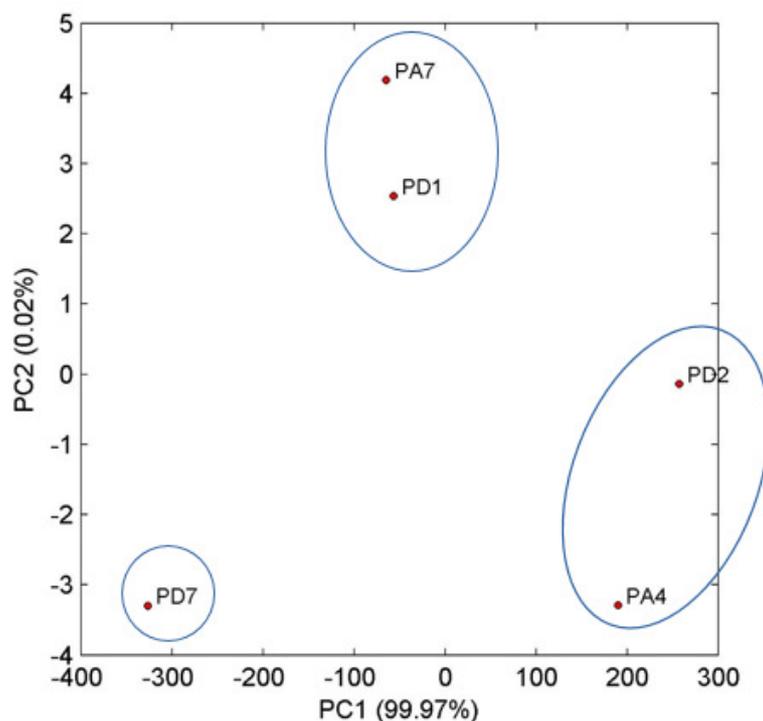
polvilho PA8 possui acidez de 9,26mL de NaOH 1N 100 g⁻¹ e pH de 2,93. Esse amido apresenta-se com elevada acidez e pH muito inferior a todas as outras amostras. Já o polvilho PA9, apresentou acidez de 3,63mL de NaOH 1N 100 g⁻¹, pH de 4,14. Uma característica peculiar se destaca entre as três amostras, a baixa solubilidade em água a 60°C. As amostras PA8 e PA9 apresentaram solubilidade a 60°C equivalente às de amidos modificados avaliados por Demiate e Kotovicz (2011), sugerindo a possibilidade dessas duas amostras terem sido modificadas por ácidos e oxidantes, respectivamente.

Utilizando a regra de distribuição de frequência de Sturges foi estabelecida a amplitude entre classes dos amidos, levando em conta seu volume específico. Foram estabelecidas cinco classes com amplitude de 1,98 entre elas. Os amidos representantes de cada classe foram escolhidos por possuírem volume específico próximo a média de sua classe. O volume específico da classe I variou de 2,20cm³ g⁻¹ a 4,18cm³ g⁻¹ e foi representado pela amostra PD7; da classe II variou de 4,19cm³ g⁻¹ a 6,17cm³ g⁻¹ representada por PA7; da classe III variou de 6,18cm³ g⁻¹ a 8,15cm³ g⁻¹ representada por PD1; da classe IV de 8,16cm³ g⁻¹ a 10,13cm³ g⁻¹ representado por PA4; e por fim da classe V foi de 10,14cm³ g⁻¹ a 12,12cm³ g⁻¹ representada por PD2.

Na Figura 4 está apresentada a análise de componentes principais (PCA) de parâmetros físico-químicos das amostras de amidos comercializados no Estado de Minas Gerais como polvilhos doce e azedo. Foram necessários apenas dois componentes principais para explicar 99,99% da variabilidade detectada, tendo o componente principal 1 (PC1) explicando melhor esta variação (99,97%). Observa-se, então, a formação de três grupos distintos, sendo um formado pelos amidos PA7 e PD1, na parte superior do biplote, outro grupo na lateral inferior direita formado pelos amidos PD2 e PA4 e por fim, o último grupo formado pelo amido PD7, a esquerda do biplote.

Com a formação destes grupos é possível sugerir uma classificação para os amidos comercializados segundo seu volume específico – VE. Os amidos com volume inferior que $4,18\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ estariam classificados como baixa expansão; os com VE de $4,18\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ a $8,15\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ como expansão intermediária e aqueles com VE acima de $8,15\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, alta expansão. Na tabela 6 estão apresentados os amidos comercializados como polvilho dentro de sua respectiva classificação. Considerando-a nota-se que a grande maioria dos amidos avaliados, comercializados como polvilho, apresentaram-se enquadrados na classe de amidos com alta expansão. Apenas um amido foi classificado como sendo de baixa expansão, a amostra PD7 e as amostras PD1, PA7 e PA1 como amidos de expansão intermediária.

Figura 4 - Análise de componentes principais de parâmetros físico-químicos de amidos comercializados no Estado de Minas Gerais.



Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 6 - Classificação de amidos comercializados como polvilho quanto ao seu volume específico.

Classe	Baixa expansão	Expansão intermediária	Alta Expansão
Amostras	PD7	PD1, PA7, PA1	PD6; PD5; PA4; PA5; PA6; PA9; PA8; PD4; PA2; PD2; PD3; PA3; PD8
Volume específico (cm ³ g ⁻¹)	<4,18	4,18 a 8,15	>8,15

Fonte: Do Autor (2017).

5 CONCLUSÃO

A composição centesimal dos amidos comercializados como polvilho doce e azedo não é um parâmetro passível de utilização para determinar diferenças entre os amidos.

O volume específico, a claridade (L), a acidez titulável, o pH, o índice de absorção de água e o índice de solubilidade de água são parâmetros que poderão ser considerados no estabelecimento de indicadores e diferenças entre os amidos comercializados porque foram os únicos parâmetros que apresentaram as maiores variações entre os polvilhos avaliados.

Não é possível classificar as amostras em polvilho doce e azedo porque os resultados obtidos em cada classe, para cada parâmetro, fazem intercessão entre as demais classes, impossibilitando uma divisão.

É possível estabelecer uma classificação em função do volume específico das amostras analisadas.

REFERÊNCIAS

AKELY, P. M. T.; AZOUMA, O. Y.; AMANI, N. G. Mechanical pressing and semolina preparation from fermented cassava paste during “attiéké” (yuca flour) processing. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 4, p. 343–348, 2010.

ALARCÓN, F.; DUFOUR, D. **Almidón Agrícola de Yuca en Colombia: producción y recomendaciones**. Cali, Colombia: CIAT; Montpellier, France: CIRAD, 1998. 35 p.

ALVARADO, P. M. et al. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1137–1146, 2013.

ASCHERI, D. P. R.; VILELA, E. R. Alterações do polvilho de mandioca pela fermentação, no fabrico de biscoitos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 30, n. 2, p. 269–279, 1995.

ASCHERI, D. P. R. **Acompanhamento do processo fermentativo através das características do polvilho e dos biscoitos elaborados**. 1992. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1992.

ASCHERI, D. P. R.; VILELA, E. R. Alterações do polvilho de mandioca pela fermentação, no fabrico de biscoitos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.2, p. 269-279, fev. 1995.

BELANGER, G. et al. Nitrogen fertilization and irrigation affects tuber characteristics of two potato cultivars. **American Journal of Potato Research**, v. 79, n. 4, p. 269-279, 2002.

BERTOLINI, A. C. et al. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (Polvilho azedo). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 4, p. 429–435, 2001.

BRASIL. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. 2005a. 1018p.

BRASIL. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978 - aprova “Normas técnicas especiais”. **Diário Oficial da União**, de 24 de julho de 1978. Brasil Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, 1978.

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº263 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**. 2005b.

BRASIL. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005 - Aprova o “regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos”. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **Diário Oficial da União**, 2005.

CAMARGO, C. et al. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: Polvilho azedo. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 45, n. 3, p. 273–289, 1988.

CAMARGO, K. F. DE; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Produção de biscoitos extrusados de polvilho azedo com fibras: efeito de parâmetros operacionais sobre as propriedades físicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 586–591, 2008.

CEREDA, Marney Pascoli. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I – Formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 287-295, 1983a.

CEREDA, Marney Pascoli. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). II – Ensaio de absorção de água. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 297-304, 1983b.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 4204, p. 388–397, 2011.

DEMIATE, I. M. et al. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 131-135, 1999

DIAS, A. R. G. et al. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 185–191, 2011b.

DIAS, A. R. G. et al. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 268–275, 2011a.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, dec. 2011.

FIORDA, F. A. et al. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 4, p. 408-416, 2013.

GARCIA, M. C. et al. Structural characteristics and gelatinization properties of sour cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 919–926, 2016.

GOMES, A. M. M.; SILVA, C. E. M. da; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 1–6, 2005.

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

HOUCK, B. How pão de queijo became Brazil's Cheesy, Fun-Sized Breakfast Staple. **Eater**, Aug. 2016. Disponível em: <<https://www.eater.com/2016/8/8/12402578/pao-de-queijo-brazilian-cheese-bread-gluten-free>>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

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

LEONEL, M.; MARTINS, J. C.; MISCHAN, M. M. Produção de snacks funcionais à base de farinha de soja e polvilho azedo. **Ciência Rural**, v. 40, n. 6, p. 1418–1423, 2010.

MACHADO, A. V.; ARAÚJO, F. M. M. C. de; PEREIRA, J. Caracterização física, química e tecnológica do polvilho azedo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 3, p. 1–6, 2010.

MAEDA, K. C. **Proposta de classificação para o polvilho azedo**. 1999. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 139–143, 2001.

MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009. 186 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007. 101p.

MESTRES, C. et al. Comparison of the expansion ability of fermented maize flour and cassava starch during baking. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 6, p. 665–672, 2000.

MESTRES, C.; ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 147-155, 1997.

NAKAMURA, I. M.; PARK, Y. K. Some Physico-chemical Properties of Fermented Cassava Starch ("Polvilho Azedo"). **Die Starke**, v. 27, n. 9, p. 295–297, 1975.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, n. 11, p. 2003-2010, 2012.

PEREIRA, J. et al. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: Estudo de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 287-293, 1999.

PEREIRA, J. et al. Função dos ingredientes na consistência da massa e nas características do pão de queijo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 4, p. 494–500, 2004.

PEREIRA, R. G. F. A. **Avaliação da qualidade do polvilho durante a fermentação em diferentes meios, com e sem adição de inóculos**. 1994. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Escola Superior de Agropecuária de Lavras, Lavras, 1994.

PETRUCELLI, S. et al. Characterization of fermented cassava starches. **Journal of Food Biochemistry**, v. 17, n. 3, p. 161-172, 1993.

PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. R. O. Determinação de propriedades físico-químicas e funcionais de duas féculas fermentadas de mandioca (polvilho azedo). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 59-65, 1995.

RIVERA, H. H. P. **Fermentação de amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz):** avaliação e caracterização do polvilho azedo. 1997. 131 p. Tese(Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

RIVIER, M. et al. **Almidón Agrío de Yuca en Colombia:** Planta processadora: Descripción y planos de los equipos. Cali, Colombia: CIAT; Montpellier, France: CIRAD, 2001. 251 p.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 620-628, jul./set. 2008.

SARMENTO, S. B. S. Legislação Brasileira para derivados da mandioca. **Revista Raízes e Amidos tropicais**, v. 6, p. 99–119, 2010.

SILVA, C. E. M.; FAÇANHA, S. H. F. Investigação da expansão da estrutura do amido de mandioca modificada por fermentação natural: efeito do teor de umidade e do grau de gelatinização. In: CBCTA, 15., 1996, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: SBCTA, 1996. Seção 3, pôster 29.

TAEWEE, T. K. Cracker “Keropok”: A review on factors influencing expansion. **International Food Research Journal**, v. 18, n. 3, p. 855–866, 2011.

VEJA. **Dez comidas brasileiras que despertaram amor e ódio na Olimpíada.** Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/entretenimento/dez-comidas-brasileiras-que-despertaram-amor-e-odio-na-olimpiada/>>. Acesso em: 17 nov. 2016.

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

CAPITULO 3

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE
EXPANSÃO EM AMIDO DE MANDIOCA**

RESUMO

Problemas de repetibilidade em métodos de determinação de expansão de amidos tornam os resultados duvidosos. Uma das formas utilizadas para garantir a confiabilidade de um método é conduzindo sua validação. O desenvolvimento de metodologias confiáveis pode ser uma alternativa interessante. Os objetivos desse estudo são otimizar a utilização de forno micro-ondas para determinar a expansão de amidos e validar o método para determinar sua exatidão em relação a outros métodos, precisão e robustez. O desenvolvimento dos parâmetros e a validação inicial foram realizados em forno micro-ondas, após seu mapeamento e determinação do número máximo de amostras que poderiam ser aquecidas por vez. A otimização do método foi dividida em duas fases, pré-gelatinização e assamento, conduzindo avaliações dos resultados organizados em um delineamento composto central rotacional e um delineamento composto central. O método foi validado avaliando-se sua exatidão, precisão e robustez com elaboração do protocolo final analítico. É possível determinar a expansão de amidos utilizando forno micro-ondas. A metodologia de produção de amidos utilizando forno micro-ondas apresenta exatidão, precisão e robustez. O método proposto é rápido, quando considerado o tempo gasto para a execução da análise, e uma alternativa para uso em indústrias amiláceas de qualquer porte.

Palavras-chave: Polvilho doce. Polvilho azedo. Micro-ondas.

1 INTRODUÇÃO

Para avaliação da capacidade de expansão do amido podem ser utilizadas várias metodologias como: teste de panificação; produção de expandido com mistura entre hidroxipropil metil celulose (HMC), água e polvilho; método com mistura de margarina, sal e água com escaldo, método instrumental e método prático. Todas as metodologias têm como objetivo identificar o comportamento das massas de polvilho quando aquecidas no forno convencional, na tentativa de simular seu comportamento durante produção industrial. Contudo, os métodos apresentam problemas de repetibilidade, o que torna necessário o aumento do número de repetições para tornar os resultados confiáveis.

Uma das formas utilizadas para garantir a confiabilidade de um método é conduzindo sua validação. A validação é o ato documentado que atesta que qualquer procedimento, operação, equipamento, material, atividade ou sistema, conduz efetivamente aos resultados esperados. Ela confirma ou não, que a operação foi adequadamente desenvolvida e que se encontra sob controle (ANVISA, 2003). Logo, o desenvolvimento de metodologias rápidas e confiáveis podem ser alternativas interessantes para que os produtores possam monitorar a qualidade do seu produto.

Durante os processos de fermentação e secagem ao sol do polvilho, dextrinas de diversos graus de polimerização, de formas novas e mais concentradas nas regiões cristalinas são produzidas. Quando a água é adicionada ao polvilho, os grupos carboxilas e hidroxilas formam ligações com ela. As altas temperaturas aplicadas nos processos de cozimento produzem vapor e gases que forçam a expansão da matriz. Com a pressão dos gases retidos na rede polimérica ácido modificada de amilose, amilopectina e dextrinas a estrutura alveolar é formada e a massa se expande (MARCON, 2009), sendo esta

propriedade diretamente ligada à velocidade de gelatinização do amido (SILVA; FAÇANHA, 1996).

Ensaio utilizando raios-X para determinar o grau de cristalinidade de suspensões de amido aquecidas por micro-ondas, mostraram que o método de aquecimento não altera o mecanismo de gelatinização, que está diretamente relacionado a propriedade de expansão do polvilho.

Considerado um tratamento térmico aplicado a alimentos, o aquecimento por micro-ondas oferece muitas vantagens ao processamento. Quando aplicado a produtos amiláceos algumas propriedades são alteradas tendo como reflexo a mudança na transferência de calor e massa nos modos de aquecimento.

Micro-ondas são um tipo de ondas que trabalham em alta frequência, podendo ser usadas de várias formas, principalmente como energia para aquecer e secar materiais, para catalisar reações químicas, na produção de materiais industriais e agrícolas. Moléculas polares, absorvem energia de micro-ondas e tendem orientar-se em relação ao campo elétrico produzido. Por isso, no aquecimento pela micro-ondas, o calor é gerado dentro do alimento. Comparando o aquecimento de um alimento em um forno convencional e um forno micro-ondas temos que em um forno convencional, o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do exterior para o interior do alimento.

Os objetivos desse estudo são otimizar a utilização de forno micro-ondas para determinar a expansão de amidos e validar o método para determinar sua exatidão em relação a outros métodos, precisão e robustez.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A gelatinização é o aquecimento feito por condução na produção de um gel de amido, ela é entendida como uma alteração cumulativa e irreversível, que ocorre no grânulo de amido na presença de água e alta temperatura. As alterações incluem o inchaço do grânulo de amido, lixiviação de polímeros de pequeno peso molecular, incluindo amilose; perda da cristalinidade e consequente perda de birrefringência; lixiviação de polímeros de maior peso molecular incluindo fragmentos de amilopectina e, por fim, a solubilização do amido (ATWELL et al., 1988).

A gelatinização está diretamente relacionada à propriedade de expansão do polvilho. Bertolini et al. (2001) afirmam que a expansão do polvilho está correlacionada com alterações nas propriedades termomecânicas da massa relacionada a temperatura de fusão do amido, ou seja, ela está intimamente ligada a velocidade de gelatinização do amido, sendo favorecida pelo teor de água (BERTOLINI et al., 2001; SILVA; FAÇANHA, 1996), pela sua baixa viscosidade de pasta, alto grau de inchamento, alto poder de solubilização e pela grande presença de grupos carboxila que foram introduzidos durante o período de fermentação do polvilho e secagem ao sol (MARCON, 2009; ZHU, 2015).

Marcon (2009) propõe que durante o assamento convencional a água adicionada à formulação se liga aos grupos carboxilas e hidroxilas. A alta temperatura do forno produz vapor e outros materiais gasosos que forçam a massa a expandir. Uma estrutura alveolar é formada e a massa se expande devido à pressão dos gases retidos na rede polimérica ácido modificada de amilose, amilopectina e dextrinas.

Para avaliação da capacidade de expansão do amido podem ser utilizadas várias metodologias; como o teste de panificação que avalia o polvilho em uma formulação padrão de um produto típico, como o pão de queijo,

biscoito, chipa ou outros, por exemplo (AGUILAR, 2010; ALVARADO et al., 2013). Outra considera a mistura de amido, com hidroxipropil metil celulose (HMC) e água. Em seguida fabrica-se pequenas esferas que são assadas em forno (DUFOUR et al., 1996).

Outro método considera uma formulação similar a de um biscoito, prevendo a mistura de polvilho, margarina, sal e água. Os ingredientes, com exceção do polvilho, são misturados e aquecidos até ebulição, e entram na mistura na forma de escaldo. Os biscoitos são assados em forno convencional (CAMARGO et al., 1988).

O método prático, que avalia a expansão do polvilho pela adição de 40mL de água fervente sobre 50g de polvilho. A massa, após ser homogeneizada é modelada na forma de esferas e assada em forno convencional (MAEDA; CEREDA, 2001).

O método instrumental estabelece uma formulação padrão constituída de 25% de gordura hidrogenada, 4% de sal e em torno de 80% de água (variável em função do peso de polvilho utilizado), onde a massa deve ser desenvolvida em uma batedeira e até consistência adequada determinada em consistômetro Bostwick. Em seguida a massa é assada em forno convencional (CEREDA, 1983a, CEREDA, 1983b).

Todas as metodologias citadas identificam o comportamento do polvilho quando aquecidas no forno convencional, com objetivo de simular seu comportamento em aplicações industriais, como pães de queijo, biscoitos e outros produtos. A maioria dos autores, após a confecção dos expandidos de polvilho, resfriam a temperatura ambiente, pesam e determinam sua expansão pelo deslocamento de sementes de painço ou colza (AGUILAR, 2010; CAMARGO et al., 1988; CEREDA, 1983a; DEMIATE; CEREDA, 2000; DUFOUR et al., 1996; MAEDA; CEREDA, 2001). Em outros estudos, os expandidos são impermeabilizam com parafina fundida e seu volume é

determinado pelo deslocamento de água em proveta graduada. Apesar do uso de sementes ser o mais comumente empregado, ele apresenta problemas de repetibilidade, o que justificaria o uso da parafina e da água (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; HWANG; HAYAKAWA, 1980; SILVA et al., 2006).

Além dos problemas relacionados a reprodutibilidade, as metodologias apresentam grandes variações entre os resultados de uma mesma amostra, o que torna necessário o aumento do número de repetições para tornar os resultados confiáveis. A exemplo disso, Maeda e Cereda (2001) observaram diferentes variâncias ao avaliar índices de expansão ao forno obtidos pela metodologia prática e instrumental, que estariam relacionadas à maior sensibilidade do método. Vale ressaltar também, o elevado custo de equipamentos como farinógrafo, restringindo o uso destas metodologias a laboratórios especializados ou de grandes empresas. Outro fator importante, é o tempo necessário para análise, que pode chegar a várias horas. Logo, o desenvolvimento de metodologias rápidas e confiáveis pode ser uma alternativa interessante para que os produtores possam acompanhar a qualidade do seu produto.

A validação permite garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. É o ato documentado que atesta que qualquer procedimento, operação, equipamento, material, atividade ou sistema, conduz efetivamente aos resultados esperados. Cada novo método analítico deve ser validado, mas ela por si só, não melhora as operações. Apenas confirma ou não, que a operação foi adequadamente desenvolvida e que se encontra sob controle. No caso de metodologia analítica não descrita em farmacopéias ou formulários oficiais, devidamente reconhecidos pela ANVISA, a metodologia será considerada validada, desde que sejam avaliados os parâmetros relacionados pela Resolução nº899 de 29 de maio de 2003, que estabelece um guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Segundo esta resolução, testes

de performance são classificados como categoria III, exigindo apenas ensaios de precisão. Mas outros parâmetros como especificidade, linearidade, exatidão e robustez podem ser medidos dependendo da natureza do teste (BRASIL, 2003).

Considerado os tratamentos térmicos aplicados a alimentos, o aquecimento por forno micro-ondas oferece muitas vantagens como: menor tempo de arranque, aquecimento mais rápido, eficiência energética, economia de espaço, controle preciso do processo, aquecimento seletivo e produtos finais com qualidade nutritiva melhorada (PALAV; SEETHARAMAN, 2007). Quando aplicado a produtos amiláceos algumas propriedades são alteradas tendo como reflexo a mudança na transferência de calor e massa nos modos de aquecimento (PALAV; SEETHARAMAN, 2006).

Micro-ondas são ondas de rádio de alta frequência, ou seja, na faixa de frequência de 300 a 300.000 MHz. As micro-ondas podem ser usadas como portadoras de informação em radares e comunicações macro-tecnológicas, e também como um novo tipo de energia para aquecer e secar materiais, para catalisar reações químicas e na produção de materiais industriais e agrícolas (PALAV; SEETHARAMAN, 2006; ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004; ZHONGDONG; PENG; KENNEDY, 2005).

Um forno de micro-ondas para uso laboratorial possui seis componentes principais: o gerador de micro-ondas (chamado magnetron), o guia de ondas, a cavidade do forno, o espalhador de ondas, um sistema de ventilação e um rotor. Já os de uso domésticos não possuem o sistema de ventilação e o rotor. Devido ao alto custo dos equipamentos completos, frequentemente são empregados fornos de micro-ondas domésticos para uso laboratorial. Esses equipamentos não possuem uma distribuição uniforme da radiação micro-ondas, pois não foram projetados para tal finalidade. Eles produzem interferências entre as micro-ondas e, com isso, algumas partes do forno recebem maior incidência de ondas que outras. Por isso é necessário mapear a distribuição da radiação micro-ondas para

uma utilização mais efetiva da energia gerada (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

Quando as micro-ondas são aplicadas sobre um alimento, as moléculas polares, como água ou íons, absorvem energia de micro-ondas e tentam orientar-se em relação ao campo elétrico produzido. A rápida mudança na sua orientação gera calor pelo atrito molecular causado e pela ruptura de ligações de hidrogênio (GOEBEL et al. 1984; PALAV; SEETHARAMAN, 2006). Por isso, no aquecimento por micro-ondas, o calor é gerado dentro do alimento (BILBAO-SÁINZ et al., 2007; GONÇALVES, 2007; ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

Um forno convencional, o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do exterior para o interior do alimento. Na superfície do alimento, o ar quente faz evaporar a água formando uma camada tostada impedindo a saída de umidade do interior. Em forno micro-ondas o interior do alimento é aquecido ao mesmo tempo que a parte externa e isso impede a formação de crosta (CARVALHO, 2005) isto em fornos sem a função “grill”.

Os géis formados usando energia de micro-ondas como forma de aquecimento de suspensões de amido tem propriedades diferentes das aquecidas por condução. Os grânulos de amido durante o aquecimento por micro-ondas perdem sua birrefringência antes de alcançarem a temperatura de gelatinização em função do movimento vibracional das moléculas polares. Além disso, o rápido aumento da temperatura também resulta na ruptura de grânulos e na formação de uma película constituída por polímeros que cobrem a superfície do grânulo (PALAV; SEETHARAMAN, 2007).

Gonçalves (2007) ao aplicar tratamento pelo calor (com forno micro-ondas) em amidos pouco hidratados de batata-doce e de mandioquinha-salsa observaram maior expansão dos grânulos e maior força do gel nos amidos

submetidos ao tratamento hidrotérmico em relação ao amido nativo. Bilbao-Sáinz et al. (2007) verificaram que soluções de amidos aquecidas em forno micro-ondas, não alteraram os mecanismos de gelatinização. O aquecimento por micro-ondas também provocou aumento da viscosidade e constatou-se que o tempo necessário para obter a mesma viscosidade por aquecimento convencional é quatro vezes maior.

Ensaio utilizando raios-X para determinar o grau de cristalinidade de suspensões de amido aquecidas por micro-ondas, mostraram que o método de aquecimento não alterou o mecanismo de gelatinização, contudo a taxa de perda de cristalinidade com a temperatura foi maior para amostras aquecidas com micro-ondas sugerindo a ocorrência de uma gelatinização mais completa (BILBAO-SÁINZ et al., 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios desse experimento foram realizados no Laboratório de Grãos, Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. O desenvolvimento dos parâmetros e a validação inicial foram realizados em forno micro-ondas (LG, modelo MS3047G, Brasil) com potência de entrada de 1450W e potência de saída de 1000W. A potência real do forno micro-ondas foi determinada utilizando-se a Equação 1.

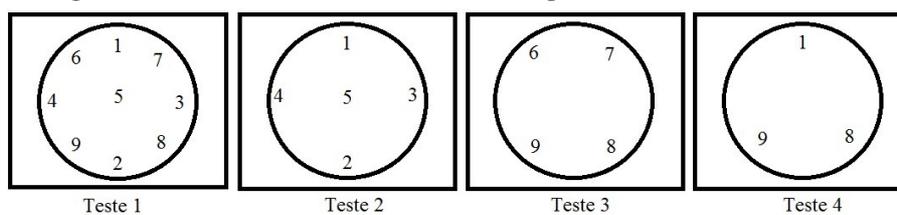
$$P = (m \cdot c \cdot \Delta t) / \Delta T \quad (1)$$

Onde P é a potência em watts (W); m é a massa da substância (kg) que nesse caso foi utilizado água; c é o calor específico da substância (calor específico da água 4180 J Kg.K^{-1}); Δt é a diferença de temperatura, antes e após aquecimento em forno micro-ondas e ΔT é o tempo de exposição da amostra à micro-ondas em segundos (s). Utilizou-se para tal béqueres com água a temperatura ambiente ($22^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}$) conforme metodologia citada por Souza et al. (2005). A temperatura da água antes e após seu aquecimento foi medida utilizando-se termômetro infravermelho (Fluke, modelo 62MAX, 3M DROP).

Após a determinação da potência real do forno micro-ondas, realizou-se seu mapeamento, para identificar possíveis distorções no aquecimento da massa exposta em seu interior. Com isto foi possível determinar o número máximo de amostras que poderiam ser aquecidas por vez usando forno micro-ondas. Béqueres com água foram aquecidos nas posições apresentadas na Figura 5. Aos béqueres com água foram aplicados 669W de potência do forno micro-ondas por 1 minuto, sendo determinada assim a diferença de temperatura da água, antes e

após aquecimento utilizando termômetro infravermelho (Fluke, modelo 62MAX, 3M DROP) (ROSINI; NASCENTES; NÓBREGA, 2004).

Figura 5 - Posicionamento das amostras no prato do forno micro-ondas.



Fonte: Do Autor (2017).

Para conduzir a otimização do método o planejamento experimental foi dividido em duas etapas. A primeira teve como objetivo promover a pre-gelatinização dos expandidos e foi chamada de fase 1. A segunda etapa (fase 2), teve como objetivo estabelecer a faixa de tempo e potência ideais para promover a expansão máxima dos expandidos. Para fabricação dos expandidos utilizou amido modificado com anidrido acético para fabricação da massa.

3.1 Planejamento experimental – Fase 1

Para otimização dos parâmetros de perda de peso e volume aparente dos expandidos de polvilho no micro-ondas durante a pré-gelatinização da massa, utilizou-se delineamento composto central (DCC) 2^2 com três repetições no ponto central. Os níveis dos fatores utilizados para o planejamento foram definidos em testes preliminares e estão representados na Tabela 7. Na Tabela 8 encontra-se a matriz de ensaios do DCC com os seus valores codificados e reais.

Para condução dos testes de expansão em forno micro-ondas o método utilizado como base para preparação das amostras foi o proposto por Nunes, Cereda (1994) onde 50g de polvilho foram pesados e sobre a amostra foram

adicionados 40mL de água fervente. A massa foi modelada manualmente, até tornar-se homogênea e macia o suficiente para ser moldada. Com a massa finalizada foram confeccionados manualmente cinco biscoitos redondos de aproximadamente 10 gramas cada.

Tabela 7 - Níveis dos fatores do DCC 2² e seus respectivos valores reais.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (min)	4	5	6
Potência Real (W)	65	154	238

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental DCC 2² com os valores codificados e reais entre parênteses dos fatores tempo e potência real.

Ensaio	Fatores	
	Tempo (min)	Potência real (W)
1	-1 (4)	-1 (65)
2	-1 (4)	+1 (238)
3	+1 (6)	-1 (65)
4	+1 (6)	+1 (238)
5	0 (5)	0 (154)
6	0 (5)	0 (154)
7	0 (5)	0 (154)

Fonte: Do Autor (2017).

O volume aparente dos biscoitos depois de assados foi determinado pelo deslocamento de sementes de painço e o resultado foi dado em cm³. A perda de peso, foi calculada subtraindo-se o peso pós assamento pelo peso anterior ao assamento, expresso em gramas (g).

Para que o ponto fosse considerado otimizado foram considerados os tempos e potências nos quais ocorreram a menor perda de peso e o menor volume aparente. Os pontos otimizados foram validados realizando-se a pré-gelatinização com amido modificado com anidrido acético e o mesmo forno

micro-ondas (LG, modelo MS3047G, Brasil). A validação da equação otimizada foi conduzida com 4 repetições em triplicata. Os pontos foram considerados válidos quando o resultado real produzido, se mostrou próximo do resultado predito pela equação e dentro dos limites inferior e superior do desvio padrão obtido.

3.2 Planejamento experimental - Fase 2

A fase 2 consistiu na otimização do parâmetro volume específico dos biscoitos de polvilho durante assamento em forno micro-ondas. Utilizou-se delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 com adição de três repetições no ponto central e quatro nos pontos axiais. Os níveis dos fatores utilizados para o planejamento foram determinados em ensaios preliminares e estão representados na Tabela 9. Na tabela 10 encontra-se a matriz de ensaios do DCCR com os seus valores codificados e reais.

Tabela 9 - Níveis dos fatores do DCCR 2^2 e seus respectivos valores reais.

Fator	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Tempo (min)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Potência Real (W)	362	468	488	570	669

Legenda: $\alpha = 1,414$.

Fonte: Do Autor (2017).

Antes do assamento final (fase 2) os biscoitos foram fabricados e pré-gelatinizados conforme os parâmetros otimizados na fase 1. As combinações de tempo e potência que originaram maior volume específico foram consideradas ótimas. O volume específico foi calculado pela divisão entre o volume aparente (cm^3) e o peso (g) das amostras após assamento (GRISWOLD, 1972). Os pontos otimizados foram validados realizando-se a pré-gelatinização e assamento com o

mesmo amido modificado por anidrido acético e mesmo forno micro-ondas (LG, modelo MS3047G, Brasil). A validação da equação otimizada foi conduzida com 4 repetições em triplicata. Os pontos foram considerados válidos quando o resultado real produzido, se mostrou próximo do resultado predito pela equação (ANEXO) e dentro dos limites inferior e superior do desvio padrão encontrado.

Tabela 10 - Matriz do planejamento experimental DCCR 2² com os valores codificados e reais entre parênteses dos fatores tempo e potência real.

Ensaio	Fatores	
	Tempo (min)	Potência real (W)
1	-1 (1,0)	-1 (468)
2	-1 (1,0)	+1 (570)
3	+1 (2,0)	-1 (468)
4	+1 (2,0)	+1 (570)
5	- α (0,5)	0 (488)
6	+ α (2,5)	0 (488)
7	0 (1,5)	- α (362)
8	0 (1,5)	+ α (669)
9	0 (1,5)	0 (488)
10	0 (1,5)	0 (488)
11	0 (1,5)	0 (488)

Legenda: $\alpha = 1,414$.

Fonte: Do Autor (2017).

3.3 Análises estatísticas dos Planos experimentais

As avaliações dos resultados de todos os delineamentos experimentais, DCC e DCCR, foram realizadas por análise de variância (ANOVA), regressão e superfície de resposta para cálculo dos efeitos principais, das interações dos fatores sobre as respostas e ajuste dos modelos. Estabeleceu-se o nível de 5% de probabilidade para os testes e foi feita a avaliação do erro puro e reprodutibilidade do processo nas condições de pontos centrais. As análises foram efetuadas no software STATISTICA 8.0 (STATSOFT, 2007).

3.4 Validação do método

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência (RIBANI et al., 2004). A validação do método foi realizada medindo-se o coeficiente de variação calculado durante os ensaios de exatidão, precisão e robustez, seguindo os requisitos estabelecidos pelo Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos (BRASIL, 2003).

Tabela 11 - Codificação das amostras de polvilho considerados no estudo.

Cod.	Tipo de amido/Cidade de origem*
FE	Fécula de mandioca
AM	Amido modificado com anidrido acético
PD3	Polvilho doce - Cachoeira de Minas/MG,
PD4	Polvilho doce - Formiga/MG,
PD5	Polvilho doce - Cianorte/PR
PD6	Polvilho doce - Conceição dos Ouros/MG
PD7	Polvilho doce - Paranavaí/PR
PD8	Polvilho doce - Bom Despacho/MG
PA1	Polvilho azedo - Santa Cruz do Monte Castelo/PR
PA2	Polvilho azedo - Conceição dos Ouros/MG,
PA4	Polvilho azedo - Formiga/MG.
PA5	Polvilho azedo - Cianorte/PR
PA6	Polvilho azedo - Conceição dos Ouros/MG
PA7	Polvilho azedo - Paranavaí/PR
PA8	Polvilho azedo - Bom Despacho/MG
PA9	Polvilho azedo - Divinópolis/MG

FE – fécula de mandioca. AM – amido modificado. PD – polvilho doce. PA – polvilho azedo.

Fonte: Do Autor (2017).

A exatidão consistiu na determinação do coeficiente de variação (CV) médio produzido durante a determinação da propriedade de expansão, medida em volume específico (cm^3g^{-1}) de 16 amostras de polvilho comerciais (Tabela 11) avaliadas por três métodos distintos: o método instrumental, proposto por Cereda (1983); o método prático, proposto por Nunes e Cereda (1994), e o método proposto (item 4.1) com assamento em forno micro-ondas seguindo o protocolo proposto no presente estudo.

A precisão do método foi medida por meio da repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (RIBANI et al., 2004). Na repetibilidade, foi medido o grau de mensuração de uma mesma amostra nas mesmas condições (equipamento, analista e amostra); em três dias diferentes. Na precisão intermediária, uma variável foi alterada por vez, conduzindo ensaios com diferentes analistas e mesmo forno micro-ondas e depois diferentes fornos micro-ondas com mesmo analista. Na reprodutibilidade, os ensaios foram conduzidos a alteração de mais uma variável, com outro analista e outro forno micro-ondas.

A robustez foi determinada avaliando-se alterações no volume específico resultante de pequenas variações durante a realização do ensaio, como: tempo entre a realização das etapas de pré-gelatinização e assamento, número de amostras no forno micro-ondas, condicionamento do forno micro-ondas com água (umidificação), temperatura da amostra antes da pré-gelatinização e assamento, hidratação da massa, peso das esferas e posição do biscoito no prato.

Nos ensaios que envolveram o uso de outro forno micro-ondas, foi necessária a determinação da potência real, conforme descrito anteriormente.

Nos casos onde não foi possível aplicar potência de trabalho próxima a recomendada, o tempo de trabalho foi ajustado pela Equação 2.

$$T = \frac{T1.P1}{P2} \quad (2)$$

Onde T é o tempo em minutos, T1 é o tempo em minutos, recomendado pelo método, P1 é a potência real em watts (W) recomendada pelo método e P2 é a potência real em watts (W) de trabalho do forno micro-ondas a ser utilizado (SOUZA et al., 2005).

3.5 Análise estatística da validação

Os ensaios de precisão foram conduzidos em 10 repetições. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as diferenças identificadas pelo teste de Tukey ($p < 0,10$). Na determinação da robustez os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as diferenças identificadas pelo teste de t (LSD) ($p < 0,10$). Já para a exatidão os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre as amostras avaliadas segundo cada método foi identificada pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 6, estão apresentados os resultados referentes aos quatro testes realizados para mapeamento prévio do micro-ondas utilizado. Observando os resultados pode-se notar que o desvio padrão, representado pelas barras finas nos gráficos, foi grande nos testes 1 e 2, onde o ponto 5 (centro do prato do micro-ondas) apresentou-se com menor aquecimento, quando comparado aos demais pontos localizados nas bordas do prato. Nos testes 3 e 4, a temperatura final da água foi maior que a registrada nos pontos avaliados nos testes 1 e 2. Contudo, a temperatura da água no teste 4, utilizando apenas 3 pontos no forno micro-ondas foi ainda maior que a registrada no teste 3. Diante disso, a produção dos expandidos de polvilho em forno micro-ondas seguiu a disposição das massas nas posições localizadas nas bordas do prato do forno, seguindo às posições consideradas no teste 3.

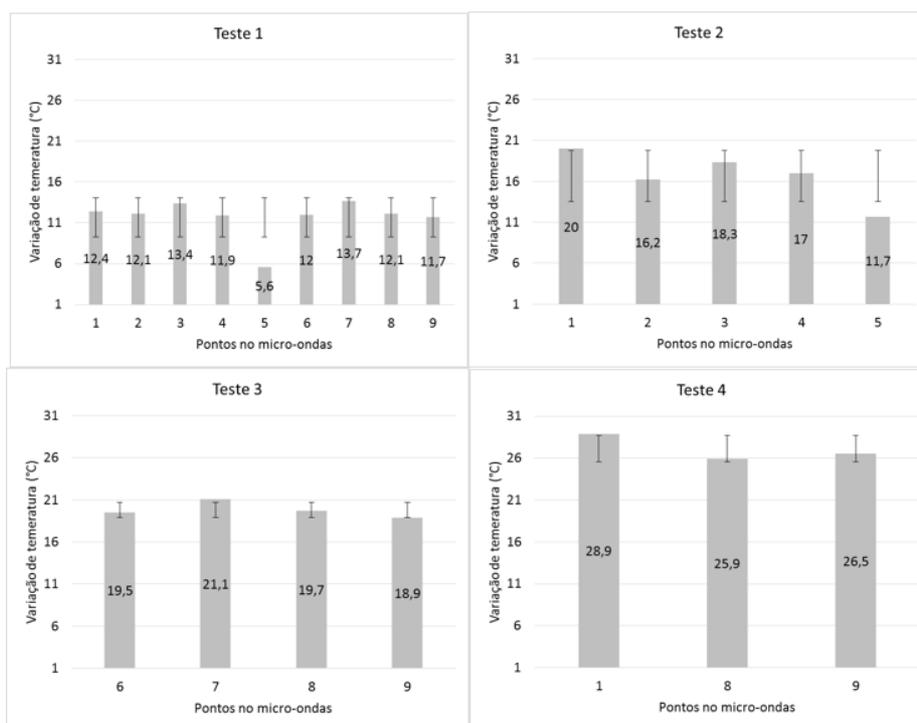
Nas figuras 7 e 8 estão apresentados os gráficos de superfície de resposta gerados para a perda de peso e volume aparente das massas pré-gelatinizadas, respectivamente. Considerando o gráfico 7 (perda de peso), as massas pré-gelatinizadas expostas por menos de 4,4 minutos a potências inferiores a 80W apresentaram a menor perda de peso. Não foi possível utilizar outra potência, inferior a 80W, porque o forno micro-ondas utilizado apresentava apenas a potência 65W como opção abaixo do considerado ideal (Apêndice A). A fim de validar o modelo, a combinação 4 minutos e potência 65W, foi aplicada. O valor predito pelo modelo foi de 0,73g para a perda de peso e o valor real encontrado foi de $0,79 + 0,079g$. Diante disso considera-se o modelo validado.

Na Figura 8 as massas expostas de 4,8 a 5,4 minutos a potências também inferiores a 80W apresentaram os menores volumes. Assim a combinação 5 minutos e potência 65W, foi aplicada. O valor predito pelo modelo foi

10,52cm³ para o volume aparente e o valor real encontrado foi de 10,75 + 1,08cm³. Diante disso considera-se o modelo validado.

Como o objetivo era produzir uma massa pré-gelatinizada não expandida e ainda com umidade, as faixas selecionadas foram 4 minutos na potência 65W e 5 minutos na potência 65W que foram utilizadas como pré-processamento na fase 2.

Figura 6 - Mapeamento do aquecimento gerado pela exposição de água às micro-ondas do forno em diferentes pontos.

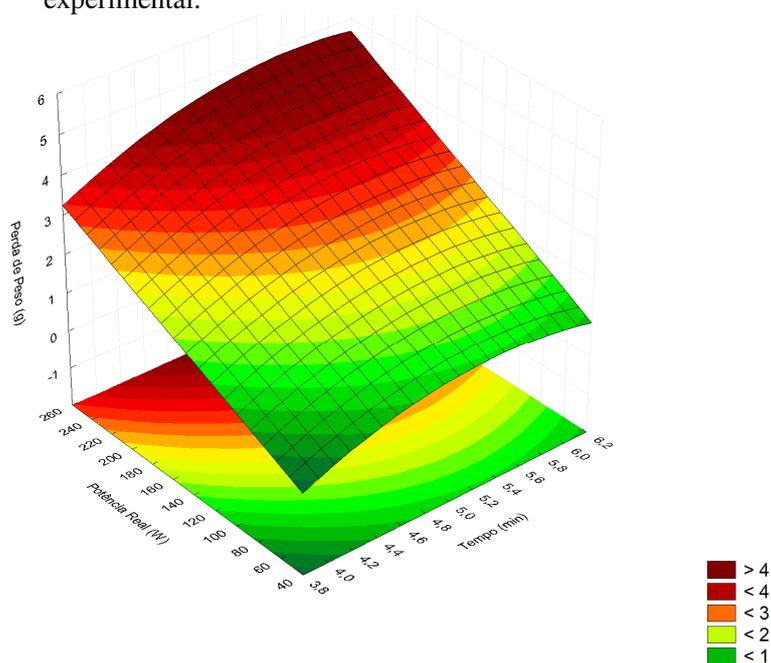


Fonte: Do Autor (2017).

Os resultados obtidos na fase 2 estão apresentados nas figuras 9 e 10. A variável resposta volume específico foi considerada para medir qual tempo e potência ideais para pré-gelatinização e assamento dos expandidos de polvilho.

Na Figura 9 estão os resultados encontrados para pré-gelatinização por 4 minutos na potência de 65W e na figura 10 estão os resultados encontrados para pré-gelatinização por 5 minutos na potência de 65W.

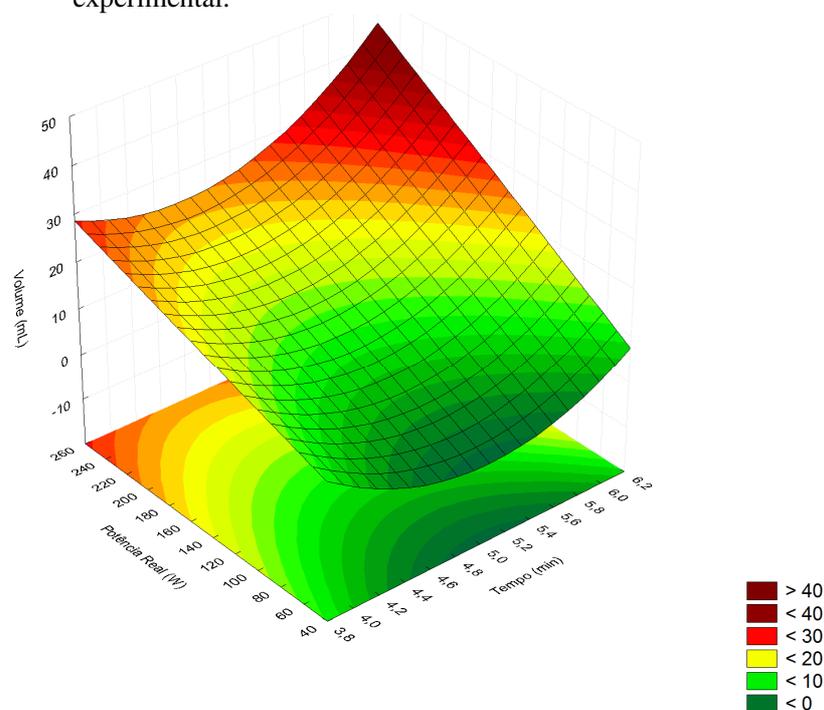
Figura 7 - Otimização do fator perda de peso na fase 1 do planejamento experimental.



Fonte: Do Autor (2017).

Os expandidos pré-gelatinizados por 4 minutos na potência de 65W e assados por 2,5 minutos na potência 669W apresentaram os maiores volumes (Figura 9). Considerando o resultado do modelo otimizado a combinação desses fatores resultarão em um expandido de polvilho de $19,41\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Já o valor real colhido foi de $18,9 + 0,3\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, o que resultou na não validação do modelo otimizado.

Figura 8 - Otimização do fator volume aparente na fase 1 do planejamento experimental.

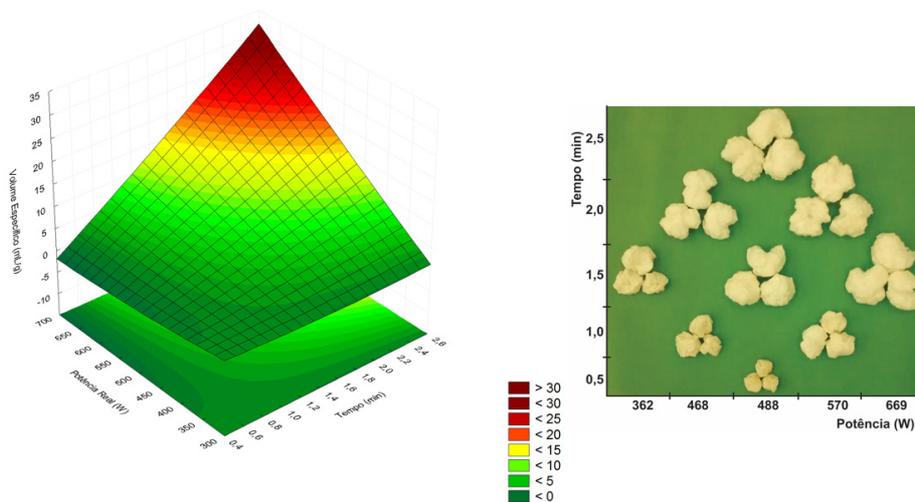


Fonte: Do Autor (2017).

Quando os expandidos pré-gelatinizados por 5 minutos na potência 65W e assados por 2,5 minutos na potência 669W (Figura 10) foram avaliados, o modelo otimizado referente a essa combinação de fatores retornou um expandido de $17,51\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Durante a validação do modelo, o resultado real colhido para esta mesma combinação foi de $17,89 \pm 0,72\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, resultando na validação do modelo, pois o resultado predito pela equação otimizada posicionou-se dentro do limite superior e inferior do desvio padrão obtido do resultado medido.

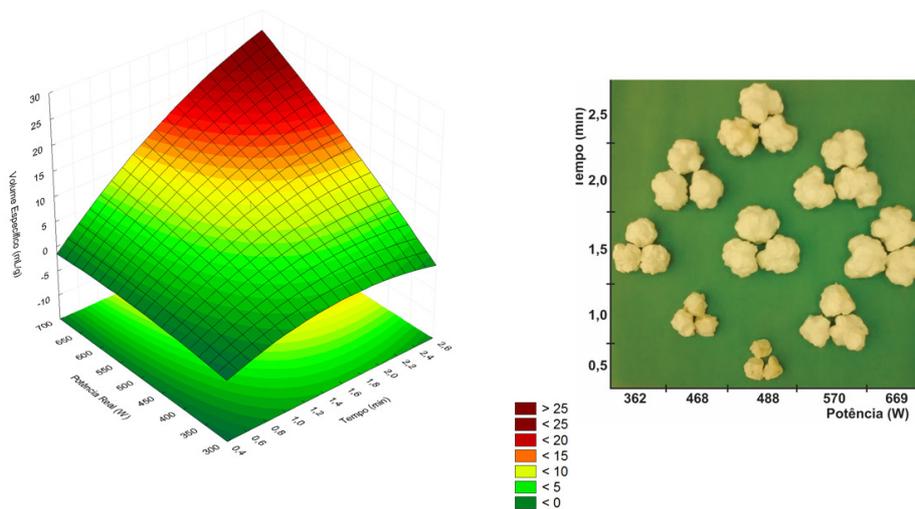
Mediante a otimização do método de pré-gelatinização e assamento em forno micro-ondas foi possível estabelecer o protocolo (item 4.1) para produção de expandidos de polvilho em forno micro-ondas.

Figura 9 - Otimização do fator volume específico na fase 2 do planejamento experimental com pré-gelatinização em 4 minutos na potência 65W.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 10 - Otimização do fator volume específico na fase 2 do planejamento experimental com pré-gelatinização em 5 minutos na potência 65W.

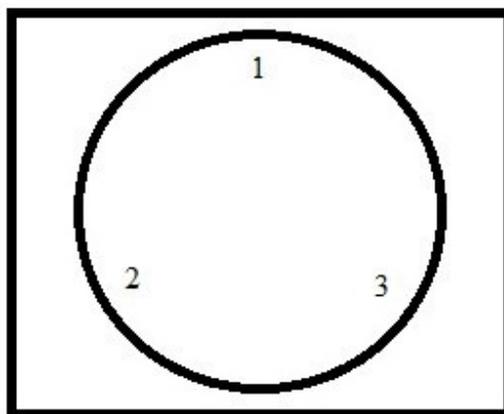


Fonte: Do Autor (2017).

4.1 Protocolo expansão de polvilho – método proposto

1. Pesar uma amostra de 50g.
2. Escaldar a amostra com 40mL de água fervente.
3. Amassar manualmente até que tudo seja incorporado e homogeneizado.
4. Separar da massa 3 pedaços de aproximadamente 10g.
5. Moldar manualmente os pedaços de massa pesados na forma de esferas.
6. Levar as 3 esferas ao forno micro-ondas posicionando cada uma por vez nas bordas do prato do forno (Figura 11). Cada esfera deve ficar distante uma da outra e distante do ponto central do prato.
7. Aplicar potência 65W por 5 minutos às esferas no micro-ondas.
8. Em seguida, aplicar potência 669W por 2,5 minutos às mesmas esferas.
9. Retirar os expandidos e resfriar a temperatura ambiente por 20 minutos.
10. Pesar e medir o volume aparente.

Figura 11 - Posicionamento correto das esferas de massa no prato do forno micro-ondas.



Fonte: Do Autor (2017).

Para o caso do forno micro-ondas não possuir a potência recomendada, utilizar a fórmula: $T = T1 * P1 / P2$ onde, T é o tempo em minutos no qual deverá ser ajustado o forno micro-ondas a ser utilizado, T1 o tempo recomendado no método em cada etapa, P1 é a potência recomendada para cada etapa no método e P2 é a potência real do forno micro-ondas a ser utilizado. Para boa condução do método, é importante que a potência usada na primeira etapa no forno micro-ondas seja a menor existente e na segunda etapa maior ou igual a 669W.

4.2 Validação

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, pela sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões errôneas e a prejuízos financeiros. A validação do protocolo de expansão em forno micro-ondas seguiu realizando-se a determinação da

exatidão, precisão e robustez do método (BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004).

Na tabela 12 estão apresentados os resultados encontrados para o volume específico determinado por três métodos e as diferenças entre os polvilhos dentro de cada método. No método instrumental, proposto por Nunes e Cereda (1994), o coeficiente de variação (CV) ficou em 7,48%. Quando utilizando o método prático, proposto por Cereda (1983), o CV médio foi de 13,29% e quando utilizando o método proposto no presente estudo o CV médio foi de 6,17%. Pelos resultados de variância obtidos observa-se que os métodos: instrumental e proposto, apresentaram menor CV, indicando maior confiabilidade com menor número de resultados (amostras testadas). O método prático apresentou alto CV, não corroborando com os resultados apresentados por Maeda e Cereda (2001) que encontraram menor variância para o método prático e maior variância para o método instrumental.

Tabela 12 - Volume específico médio* de polvilhos avaliados pelo método instrumental, método prático e método proposto.

Amostras	Volume específico X métodos		
	Instrumental*	Prático*	Proposto*
PD3	6,26d	11,04d	11,06e
PD4	7,76e	10,97d	16,72g
PD5	5,60c	8,89c	13,40f
PD6	6,41d	8,66c	10,41e
PD7	2,06a	2,20a	3,51a
PD8	7,45e	12,12d	16,81g
PA1	2,51a	6,25b	8,39d
PA2	4,52b	11,26d	11,16e
PA4	6,48d	11,68d	19,47h
PA5	4,58b	9,30c	13,37f
PA6	6,15d	8,66c	11,84e

PA7	4,86b	5,08b	6,29c
PA8	6,57d	10,00c	12,06e
PA9	5,41c	9,49c	14,33f
AM	10,00f	9,32c	17,83g
FE	2,32a	2,30a	4,94b
CV (%)	7,48	13,29	6,17

Legenda: *Médias seguidas de mesma na coluna não diferem entre em si pelo teste de Scott Knott ($p < 0,05$). FE – fécula de mandioca. AM – amido modificado. PD – polvilho doce. PA – polvilho azedo.

Fonte: Do Autor (2017).

No método instrumental as amostras FE, FD7 e PA1 apresentaram os menores volumes, a amostra AM o maior volume e as amostras PA9 e PD5 estão com volume mediano. Considerando o método prático, as amostras com menor volume seriam PD7 e FE, as com maior volume PD3, PD4, PD8, PA2 e PA4. Com volume mediano estão as amostras PA7 e PA1. Nas amostras testadas pelo método proposto, com assamento em micro-ondas, temos PD7 com o menor volume, PA4 com o maior volume e PA1 com volume mediano.

A maior variância pode estar relacionada à maior sensibilidade do método, que exige nesse caso, maior número de repetições para maior confiabilidade dos resultados (MAEDA; CEREDA, 2001). Vale ressaltar que o método instrumental exige maior investimento que o método proposto. O elevado custo do equipamento restringe o uso dessa metodologia a laboratórios especializados, enquanto que a metodologia prática pode ser usada sem maiores investimentos. Entretanto, tanto o método instrumental quanto o prático necessitam de maior tempo de análise, só a etapa de assamento leva de 20 a 25 minutos para cada repetição, enquanto o método proposto, são necessários apenas 7,5 minutos de assamento para cada repetição, além de exigir baixo investimento.

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentadas as imagens dos expandidos produzidos a partir do método proposto e método prático, respectivamente. Observando as imagens nota-se uma boa uniformidade no formato dos expandidos produzidos pelo método proposto em comparação aos produzidos pelo método prático. A uniformidade encontrada possibilita a determinação de outros testes, como o índice de expansão proposto por Pereira (2001) que utiliza a relação entre o diâmetro e a altura da massa versus o diâmetro e a altura do expandido.

A precisão foi dividida em três etapas: a determinação da repetibilidade, apresentada na Tabela 13, a determinação da precisão intermediária, apresentada na Tabela 14 e a determinação da reprodutibilidade, apresentada na Tabela 15.

Figura 12 - Expandidos de amidos* produzidos seguindo o protocolo do método proposto.



Legenda: *Codificação: A – fécula, B – polvilho doce/ Paranavaí, C – polvilho doce/ Bom Despacho, D – Polvilho doce/ Formiga, E – polvilho doce/ Conceição dos Ouros, F – polvilho doce/ Cianorte, G – polvilho azedo / Santa Cruz do Monte Castelo, H - polvilho doce/ Cachoeiro de Minas, I – polvilho azedo/ Paranavaí, J – polvilho azedo/ Conceição dos Ouros, K – polvilho azedo/ Cianorte, L – polvilho azedo/ Conceição dos Ouros, M – polvilho azedo, Divinópolis, N – amido modificado com anidrido acético, O – polvilho azedo/ Formiga, P – polvilho azedo/ Bom Despacho.

Fonte: Do Autor (2017).

Figura 13 - Expandidos de amidos* produzidos seguindo o protocolo do método prático.



Legenda: *Codificação: A – fécula, B – polvilho doce/ Paranavaí, C – polvilho doce/ Bom Despacho, D – Polvilho doce/ Formiga, E – polvilho doce/ Conceição dos Ouros, F – polvilho doce/ Cianorte, G – polvilho azedo / Santa Cruz do Monte Castelo, H - polvilho doce/ Cachoeiro de Minas, I – polvilho azedo/ Paranavaí, J – polvilho azedo/ Conceição dos Ouros, K – polvilho azedo/ Cianorte, L – polvilho azedo/ Conceição dos Ouros, M – polvilho azedo, Divinópolis, N – amido modificado com anidrido acético, O – polvilho azedo/ Formiga, P – polvilho azedo/ Bom Despacho.

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 13 - Repetibilidade do método proposto de determinação de expansão.

Fatores	VE*
Controle - Dia 1	17,55a
Controle - Dia 2	16,58a
Controle - Dia 3	16,79a
CV (%)	6,32

Legenda: VE – Volume específico. *Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 14 - Precisão intermediária do método proposto de determinação de expansão.

Fatores	VE*
Controle	16,79a
Outro forno micro-ondas mesmo analista	17,62a
Outro analista mesmo forno micro-ondas	17,25a
CV (%)	6,36

Legenda: VE – Volume específico. *Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 15 - Reprodutibilidade do método proposto de determinação de expansão.

Fatores	VE*
Sem alterações	16,79a
Outro micro-ondas e outro analista	16,48a
CV (%)	7,00

Legenda: VE – Volume específico. *Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

Fonte: Do Autor (2017).

A repetibilidade do método proposto teve CV de 6,32% e os resultados foram considerados iguais entre si na avaliação da mesma amostra pelo mesmo analista e mesmo forno em dias diferentes. Além disso, o CV foi próximo ao encontrado na determinação da exatidão. Pode-se afirmar também que o método não é influenciado pelas condições temporais.

A precisão intermediária teve variação de 6,36% e a reprodutibilidade 7%. Considerando os resultados colhidos na precisão intermediária, pode-se dizer que o método é preciso, uma vez que quanto menor o coeficiente de variação maior a precisão do método. O resultado obtido mostra que o número de amostras é suficiente para dar um resultado seguro acerca da propriedade de expansão dos polvilhos. Além disso, o volume específico entre as amostras testadas alterando fatores como analista e forno micro-ondas não apresentaram diferenças entre si. Isto mostra também que os fatores: equipamento e analista não interferem nos resultados produzidos pelo método.

Quanto a reprodutibilidade, que mede a precisão do método quando alterado dois fatores ao mesmo tempo, como equipamento e analista, apresentou CV de 7%. Esse resultado é próximo ao encontrado na determinação da exatidão e abaixo do encontrado para o método prático. A amostra testada pelo mesmo analista e equipamento quando comparada à testada em outro equipamento, manipulado por outro analista, não apresentaram diferenças entre si.

Vale ressaltar que, métodos que quantificam compostos em grandes quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, em HPLC por exemplo, são aceitos CV de até 20% (BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004). Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas.

Os fatores testados para determinação da robustez do método estão apresentados na Tabela 16. De acordo com o INMETRO (2003), a robustez de um método mede a sensibilidade que ele apresenta diante de pequenas variações.

Um método é considerado robusto quando não é afetado por uma modificação pequena e deliberada em seus parâmetros protocolares. As mudanças introduzidas refletem as interferências que podem ocorrer quando da transferência do método entre laboratórios, analistas e equipamentos (RIBANI et al., 2004).

Tabela 16 - Robustez do método proposto de determinação de expansão.

Fatores	VE
Tempo de 30 segundos de espera entre as etapas do método	17,05bc
Umidificação do forno micro-ondas com água	16,97bc
Número maior de amostras (4 amostras)	16,70b
Número menor de amostras (2 amostras)	18,10bc
Temperatura da amostra (fria = 25°C) temperatura normal 33°C	14,53a
Hidratação (43mL para escaldo)	17,32bc
Peso do biscoito (9g)	16,15ab
Peso do biscoito (11g)	17,58bc
Hidratação (38mL)	18,87c
Posição no prato do micro-ondas	17,48bc
Metodologia proposta (controle)	19,00c
CV (%)	7,00

Legenda: VE – Volume específico. *Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($p < 0,10$).

Fonte: Do Autor (2017).

Na robustez os fatores: número de amostras posicionadas no prato quando maior que 3, temperatura da amostra inferior a 25°C (resfriada após escaldamento), peso do biscoito inferior a 9g e posição das amostras no prato do forno micro-ondas interferem no resultado final, ou seja, são fatores limitantes do método. Apesar dos resultados apresentarem-se iguais ao controle para as amostras posicionadas de diferentes formas no prato do forno micro-ondas, os

biscoitos queimaram durante o assamento. Já os fatores: umidificação do forno micro-ondas com água, atraso de 30 segundos entre as etapas de pré-gelatinização e assamento, número de amostras posicionadas no prato do forno micro-ondas inferior a 3, grau de hidratação da amostra e peso do biscoito com variação de até 1g para mais, não interferiram no volume específico dos expandidos.

5 CONCLUSÃO

É possível determinar a expansão de amidos utilizando forno micro-ondas. A metodologia de produção de expandidos de amido utilizando forno micro-ondas apresenta coeficiente de variação próximo ao encontrado para o método prático e instrumental, indicando sua exatidão.

Além disso, o método analítico apresenta precisão e robustez por manter seu coeficiente de variação mesmo sob influências ambientais e laboratoriais.

O método proposto é rápido, quando considerado o tempo gasto para a execução da análise, e uma alternativa para uso em indústrias amiláceas de qualquer porte.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, P. V. Obtención de almidón fermentado a partir de yuca (*Manihot esculenta* crantz) variedad valencia, factibilidad de uso en productos de panadería. **Tecnología en marcha**, v. 23, n. 3, p. 15–23, 2010.

ALVARADO, P. M. et al. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1137–1146, 2013.

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.

ATWELL, W. A. et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v. 33, n. 3, p. 306–311, 1988.

BERTOLINI, A. C. et al. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (Polvilho azedo). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 4, p. 429–435, 2001.

BILBAO-SÁINZ, C. et al. Wheat starch gelatinization under microwave irradiation and conduction heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 2, p. 224–232, 2007.

BRASIL. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003 - Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003**. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, 2003.

BRITO, N. M. et al. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

CAMARGO, C. et al. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: Polvilho azedo. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 45, n. 3, p. 273–289, 1988.

CARVALHO, R. P. de. **Microondas**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física - Sociedade Brasileira de Física, 2005. 66 p.

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I – Formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 287-295, 1983a.

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). II – Ensaios de absorção de água. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 297-304, 1983b.

DEMIATE, I. M.; CEREDA, M. P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 3, p. 36-46, 2000.

DUFOUR, D. et al. Improving the breadmaking potential of cassava sour starch. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G. M.; BEST, R. (Ed.). **Cassava flour and starch: progress in research and development**. Montpellier, France: CIRAD; Cali, Colombia: CIAT, 1996. p. 133-142.

GOEBEL, N. K. et al. The effects of microwave energy and convection heating on wheat starch granule transformations. **Food Microstructure**, v. 3, n. 1, p. 73–82, 1984.

GONÇALVES, M. F. V. **Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) sob baixa umidade em microondas**. 2007. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência

e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007.

HWANG, M. P.; HAYAKAWA, K. Densities Commercial of Cookies Undergoing Baking. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 1400–1407, 1980.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/minicurso_validacao_apostila_site.pdf>. Acesso em: 1 de maio de 2017.

MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 139–143, 2001.

MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009. 186 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

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, 8., 1994, Salvador. **Anais...** Salvador: SBM, 1994. p. 37.

PALAV, T.; SEETHARAMAN, K. Impact of microwave heating on the physico-chemical properties of a starch-water model system. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 596–604, 2007.

PALAV, T.; SEETHARAMAN, K. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 3, p. 364–370, 2006.

PEREIRA, J. **Caracterização química, física, estrutural e sensorial do pão de queijo**. 2001. 222 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012–1015, 2004.

SILVA, C. E. M.; FAÇANHA, S. H. F. Investigação da expansão da estrutura do amido de mandioca modificada por fermentação natural: efeito do teor de umidade e do grau de gelatinização. In: CBCTA, 15., 1996, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: SBCTA, 1996. Seção 3, pôster 29.

SILVA, G. D. O. da et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

SOUZA, G. B. de et al. **Teor de matéria seca em amostras de plantas: determinação com forno de microondas doméstico**. São Carlos: Embrapa, 2007. 6 p.

STATSOFT, Inc. **STATISTICA versão 8.0**. Tulsa, USA: StatSoft, 2007.

SUMNU, G. A review on microwave baking of foods. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 117–127, 2001.

ZHONGDONG, L.; PENG, L.; KENNEDY, J. F. The technology of molecular manipulation and modification assisted by microwaves as applied to starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 3, p. 374–378, 2005.

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

APÊNDICE A

Tabela 17 - Potências indicadas no visor do forno micro-ondas (LG, modelo MS3047G, Brasil) versus potência real.

Potencia indicada no visor	Potência real (W)
10	65
20	154
30	238
40	271
50	325
60	352
70	468
80	488
90	570
100	669

Fonte: Do autor (2017).

APÊNDICE B

Planejamento experimental – resultados estatísticos

Fase 1 – Pré-gelatinização

Tabela 18 - Fatores e codificações usadas no planejamento experimental para as variáveis perda de peso e volume aparente.

Tempo (codificado)	Potência (codificada)	Tempo (min)	Potência Real (W)	Perda de Peso (g)	Volume aparente (cm³)
-1	-1	4	65	0,726666667	8,33333333
-1	1	4	238	3,226666667	24,33333333
1	-1	6	65	1,453333333	8
1	1	6	238	4,39	36
0	0	5	154	3,326666667	10,66666667
0	0	5	154	2,696666667	11,66666667
0	0	5	154	2,766666667	11,66666667

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente perda de peso (g).

Fontes de variação	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (min)(L)	0,893025	1	0,893025	7,48973	0,111605
Tempo (min)(Q)	0,396344	1	0,396344	3,32410	0,209842
(2)Potência Real (W)(L)	7,389336	1	7,389336	61,97374	0,015756
1L by 2L	0,047669	1	0,047669	0,39980	0,591837
Pure Error	0,238467	2	0,119233		
Total SS	8,964841	6			

Legenda: $R^2 = 0,9734$. Erro puro = 0,1192333.

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 20 - Coeficientes de regressão para a variável dependente perda de peso (g).

Fontes de variação	Regressn - Coeff.	Std.Err. - Pure Err	t(2)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	2,930000	0,199360	14,69702	0,004598	2,07222	3,787777
(1)Tempo (min)(L)	0,472500	0,172651	2,73674	0,111605	-0,27036	1,215357
Tempo (min)(Q)	-0,480833	0,263729	-1,82321	0,209842	-1,61557	0,653899
(2)Potência Real (W)(L)	1,359167	0,172651	7,87234	0,015756	0,61631	2,102024
1L by 2L	0,109167	0,172651	0,63230	0,591837	-0,63369	0,852024

Legenda: $R^2 = 0,9734$. Erro puro = 0,1192333.

Fonte: Do autor (2017).

Equação otimizada e validada: Perda de peso = $2,93 + 0,4725 * \text{Tempo} - 0,480833 * \text{Tempo}^2 + 1,359167 * \text{Potencia} + 0,109167 * \text{Tempo} * \text{Potencia}$

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume aparente (cm³).

	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (min)(L)	32,1111	1	32,1111	96,333	0,010222
Tempo (min)(Q)	113,8614	1	113,8614	341,584	0,002915
(2)Potência Real (W)(L)	484,0000	1	484,0000	1452,000	0,000688
1L by 2L	36,0000	1	36,0000	108,000	0,009133
Pure Error	0,6667	2	0,3333		
Total SS	657,9683	6			

Legenda: R² = 0,99899. Erro Padrão = 0,3333333.

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 22 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume aparente (cm³).

	Regressn - Coeff.	Std.Err. - Pure Err	t(2)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	207,6358	11,16471	18,5975	0,002879	159,598	255,6737
(1)Tempo (min)(L)	-83,9335	4,44864	-18,8672	0,002797	-103,074	-64,7926
Tempo (min)(Q)	8,1513	0,44104	18,4820	0,002915	6,254	10,0489
(2)Potência Real (W)(L)	-0,0462	0,01702	-2,7175	0,112934	-0,119	0,0270
1L by 2L	0,0347	0,00334	10,3923	0,009133	0,020	0,0490

Legenda: R² = 0,99899. Erro = 0,3333333.

Fonte: Do autor (2017).

Equação otimizada e validada: Volume = 207,6358-83,9335*Tempo+8,1513*Tempo²-
0,0462*Potencia+0,0347*Tempo*Potencia

Fase 2 – Pré-processamento 4 minutos x potência 65wTabela 23 - Fatores e codificações usados no planejamento experimental para a variável volume aparente (cm^3g^{-1}).

Tempo (min)	Potência Real (W)	Volume Específico (cm^3g^{-1})
-1	-1	1,47984478
-1	1	3,3164714
1	-1	9,58580954
1	1	14,0430839
-1,41421	0	1,05840661
1,41421	0	13,9987614
0	-1,41421	2,37727294
0	1,41421	13,7383106
0	0	6,50376325
0	0	7,59092431
0	0	7,84791171

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).

Fontes de variação	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (min)(L)	172,3575	1	172,3575	338,5426	0,002941
Tempo (min)(Q)	0,0235	1	0,0235	0,0462	0,849755
(2)Potência Real (W)(L)	62,5008	1	62,5008	122,7633	0,008048
Potência Real (W)(Q)	0,2260	1	0,2260	0,4440	0,573773
1L by 2L	1,7169	1	1,7169	3,3724	0,207707
Lack of Fit	12,9181	3	4,3060	8,4579	0,107568
Pure Error	1,0182	2	0,5091		
Total SS	250,8317	10			

R²= 0,9444. Erro puro = 0,5091161.

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 25 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).

Fontes de variação	Regressn - Coeff.	Std.Err. - Pure Err	t(2)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	7,314202	0,411953	17,75494	0,003157	5,54171	9,086693
(1)Tempo (min)(L)	4,641631	0,252269	18,39953	0,002941	3,55621	5,727057
Tempo (min)(Q)	-0,064531	0,300261	-0,21492	0,849755	-1,35645	1,227387
(2)Potência Real (W)(L)	2,795106	0,252269	11,07986	0,008048	1,70968	3,880532
Potência Real (W)(Q)	0,200074	0,300261	0,66633	0,573773	-1,09184	1,491992
1L by 2L	0,655162	0,356762	1,83641	0,207707	-0,87986	2,190184

R² = 0,09444. Erro puro = 0,5091161.

Fonte: Do autor (2017).

Equação otimizada e validada: Volume Específico = 7,314202 + 4,641631*Tempo – 0,064531*Tempo² + 2,795106*Potencia + 0,200074*Potencia² + 0,655162*Tempo*Potencia

Fase 2 – Pré-processamento 5 minutos x potência 65wTabela 26 - Fatores e codificações usados no planejamento experimental para a variável volume aparente (cm^3g^{-1}).

Tempo (min)	Potência Real (W)	Volume Específico (mL/g)
-1	-1	1,84679361
-1	1	6,19289673
1	-1	11,5844827
1	1	16,0019449
-1,41421	0	1,53280454
1,41421	0	12,3878616
0	-1,41421	4,80773452
0	1,41421	15,1066367
0	0	11,4361766
0	0	10,6617617
0	0	8,44660061

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).

Fontes de variação	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (min)(L)	152,2348	1	152,2348	63,23696	0,015448
Tempo (min)(Q)	12,6830	1	12,6830	5,26839	0,148627
(2)Potência Real (W)(L)	68,0268	1	68,0268	28,25773	0,033614
Potência Real (W)(Q)	0,0000	1	0,0000	0,00000	0,999764
1L by 2L	0,0013	1	0,0013	0,00053	0,983742
Lack of Fit	6,8080	3	2,2693	0,94266	0,551702
Pure Error	4,8147	2	2,4074		
Total SS	245,7684	10			

$R^2 = 0,95271$. Erro puro = 2,40737. Fonte: Do autor (2017).

Tabela 28 - Coeficientes de regressão para a variável dependente volume específico (cm^3g^{-1}).

Fontes de variação	Regressn - Coeff.	Std.Err. - Pure Err	t(2)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	10,18151	0,895800	11,36584	0,007652	6,32720	14,03583
(1)Tempo (min)(L)	4,36227	0,548564	7,95217	0,015448	2,00199	6,72255
Tempo (min)(Q)	-1,49865	0,652923	-2,29530	0,148627	-4,30795	1,31065
(2)Potência Real (W)(L)	2,91605	0,548564	5,31580	0,033614	0,55578	5,27633
Potência Real (W)(Q)	-0,00022	0,652923	-0,00033	0,999764	-2,80952	2,80908
1L by 2L	0,01784	0,775785	0,02300	0,983742	-3,32009	3,35577

$R^2 = 0,95271$. Erro puro = 2,40737.

Fonte: Do autor (2017).

Equação otimizada e validada: Volume Específico = $10,18151 + 4,36227 \cdot \text{Tempo} - 1,49865 \cdot \text{Tempo}^2 + 2,91605 \cdot \text{Potencia} - 0,00022 \cdot \text{Potencia}^2 + 0,01784 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{Potencia}$