



Efeitos da modificação por ácidos orgânicos e do processo de secagem sobre as propriedades de expansão do amido de mandioca

Effects of modification by organic acids and the drying process on the expansion properties of cassava starch

RIALA6/1693

Vanessa Maria GERVIN, Ana Carolina Moura de Sena AQUINO, Edna Regina AMANTE*

*Endereço para correspondência: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Rodovia Admar Gonzaga, 1346, CEP 88034-001, Florianópolis, SC, Brasil. Tel: 48 3721 5371. E-mail: e.amante@ufsc.br

Recebido: 14.04.2016 - Aceito para publicação: 23.06.2016

RESUMO

O amido fermentado de mandioca, polvilho azedo, possui ampla aplicação em produtos de panificação, devido à propriedade de expansão, sem fermento e sem glúten, o que alavancou a comercialização dos amidos substituintes modificados por ácido. O polvilho azedo é fermentado e seco ao sol, com a geração de ácidos: acético, butírico, láctico e propiônico, enquanto os amidos modificados por ácido não são fermentados. Neste trabalho foi produzido o polvilho azedo, seco ao sol e em estufa e amidos modificados pelos ácidos prevalentes na fermentação, secos em UVC. Todos os amidos foram comparados, quanto aos ácidos orgânicos, dos amidos secos em diferentes condições e apenas fermentados, sem secagem, bem com quanto às características físico-químicas e reológicas. Ficou comprovado que a secagem solar favorece um produto mais ácido e de maior expansão. O maior volume específico foi observado para a amostra fermentada seca ao sol, seguida das modificadas por ácido láctico 0,5 % e ácido acético 0,5 % e ácido láctico 1 %. A baixa expansão da amostra fermentada e seca em estufa (E) mostrou que apenas a presença dos ácidos orgânicos não é suficiente para expansão e que a radiação UV (artificial ou solar) influencia diretamente nessa característica.

Palavras-chave. polvilho azedo, secagem, amido modificado, UVC.

ABSTRACT

The fermented cassava starch, polvilho azedo, has wide application in bakery products, due to expansion property without yeast and gluten, which leveraged the marketing of starches modified by acid. The cassava starch is fermented and sun dried, with the generation of acids: acetic, butyric, lactic and propionic, while starches modified by acid are not fermented. In this work was produced cassava starch, dried in the sun and under oven, and modified by the acids of cassava starch fermentation, dried in UVC. All starches were compared, as the organic acids, dry starches in different conditions and only fermented without drying, as well as with the physicochemical and rheological characteristics. It was proven that solar drying favors a more acidic product and expansion property. The higher specific volume was observed for the sample fermented sun dried, followed by modified by 0.5 % lactic acid and 0.5 % acetic acid and lactic acid 1 %. The low expansion of the fermented sample and dried in an oven showed that only organic acids is not sufficient for expansion and that UV radiation (solar or artificial) directly influences this characteristic.

Keywords. fermented cassava starch, drying, modified starch, UVC.

INTRODUÇÃO

O polvilho azedo é o amido de mandioca modificado por processo de fermentação natural e secagem solar, apresentando características diferentes do amido de mandioca nativo. É um produto regional e de preparo artesanal, sendo fabricado por um grande número de indústrias rurais de pequeno porte, com destaque no Brasil, em microrregiões produtoras dos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul¹.

Embora seja um produto típico do Brasil, seu valor comercial e demanda, vêm crescendo, como uma alternativa para a população celíaca, devido à ausência de glúten, o que tem inserido no mercado os amidos modificados por ácido e não fermentados, sendo este aspecto desconhecido pela maioria dos consumidores, apesar da indicação de amidos modificados como ingredientes em alimentos embalados².

As modificações decorrentes tanto do processo fermentativo, quanto da secagem ao sol, têm sido estudadas por mais de quatro décadas, com muitos trabalhos publicados³⁻⁸. Apesar disso, o setor não tem mudado as suas características de produção artesanal, o que acarreta uma grande diferença de outros produtos fermentados como, por exemplo, derivados do leite, da uva, da cana-de-açúcar, ou mesmo da carne, onde, como benefícios científicos as teorias são aplicadas e os produtos vêm evoluindo e atingindo padrões de qualidade regulares e reconhecidos.

A falta de aplicações do polvilho azedo não constitui justificativa plausível para a estagnação do setor. Muitos produtos típicos da indústria de panificação brasileira têm o polvilho azedo como principal ingrediente. Este é um produto que confere crescimento às massas, sem adição de fermento e sem a presença de glúten, o que o torna interessante para muitos consumidores, principalmente para os celíacos. A demanda pelo polvilho azedo é tão expressiva que as indústrias de amido modificado por ácido ofertam a este mercado um substituto, com menor preço, que também apresenta propriedade de expansão, mas não apresenta as características

do produto tradicional. Este cenário inexistente em trabalhos publicados, apenas em declaração de inúmeros produtores que se sentem lesados por esta oferta com grande capacidade de inserção comercial.

Portanto, a pequena e a média indústria tradicional e artesanal do polvilho azedo convivem com a concorrência das grandes empresas, que produzem em larga escala e que oferecem substitutos de menor preço e o consumidor, por sua vez, vem consumindo o amido modificado por ácido comercializado como polvilho azedo. Ocorre que o substituto não é fermentado e não possui as características sensoriais típicas do polvilho azedo, atribuídas à geração de compostos resultantes das fermentações envolvidas no processo produtivo. Portanto, aromas e sabores desenvolvidos durante o processo fermentativo são incomparáveis aos dos amidos modificados quimicamente. Durante a fermentação, predominam os ácidos láctico, acético, butírico e propiônico, além de outros compostos derivados da degradação da amilose e da amilopectina dos grânulos de amido, como consequência tanto da fermentação quanto da radiação ultravioleta, uma vez que a secagem ao sol corresponde à etapa final do processo produtivo do polvilho azedo. Ao mesmo tempo, as condições climáticas prevalentes nas regiões produtoras vêm requerer estudos sobre os efeitos da radiação UVC artificial. Portanto, o objetivo desse trabalho foi estudar os efeitos da adição dos principais ácidos (láctico, acético, propiônico e butírico), que também são formados na fermentação natural, sobre a propriedade de expansão do polvilho azedo seco ao sol e sob radiação UVC artificial.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Foi utilizado amido de mandioca nativo comercial, tanto para os tratamentos com fermentação, quanto para os com modificações ácidas.

O amido de mandioca foi submetido à fermentação em laboratório, em triplicata e em temperatura ambiente, durante os meses de

junho e agosto de 2014 em tanques de polietileno de alta densidade com capacidade de 20 litros, adicionado de inóculo (amido de mandioca fermentado seco) na proporção de 7,5 % (m/m)⁹, e homogeneizado com água mineral sem gás em quantidade suficiente até atingir uma lâmina de 10 cm sobre a massa de amido. A fermentação foi acompanhada com análises de pH, acidez total titulável (ATT) nas águas sobrenadantes e medições da temperatura e da umidade relativa do ambiente. Após a fermentação por 60 dias, a água do processo fermentativo foi drenada e os amidos de mandioca fermentados foram secos por dois métodos: secagem ao sol (SS) e secagem em estufa (SE).

Para a realização da modificação por ácidos foi utilizado o mesmo amido nativo utilizado no processo fermentativo. Amostras de 200 g de amido foram suspensas em soluções de ácidos orgânicos na proporção de 1:5 ácido e água (p/p)¹⁰, por quatro horas. Foram realizados 15 tratamentos

de modificação com os ácidos láctico, acético, propiônico e butírico (**Tabela 1**). Sendo que, para uma posterior caracterização, foram selecionados os que apresentaram maiores e menores expansões (dois tratamentos de cada) dos biscoitos produzidos com essas amostras.

Após o tratamento, as amostras T1 a T15 foram recuperadas por filtração a vácuo e submetidas à radiação artificial, com duas lâmpadas de radiação UVC (254 nm, Philips), dispostas a uma distância de aproximadamente 8 cm da amostra, por 30 minutos sendo revolvidas a cada 10 min. Em seguida, foram secos a 45 °C em estufa com circulação e renovação de ar até umidade inferior a 14 g/100 g^{11,12}. Após a secagem, as amostras foram moídas em processador doméstico (Philips Walita, RI7625/71, China), acondicionadas em saco de polietileno de baixa densidade, devidamente identificados e armazenados em recipientes fechados até o momento das análises.

Tabela 1. Descrição das amostras de amido obtidas por modificação ácida

Amostras	Tratamentos
T1	ácido láctico 1 %
T2	ácido acético 1 %
T3	ácido propiônico 1 %
T4	ácido butírico 1 %
T5	ácido láctico 0,5 % + ácido acético 0,5 %
T6	ácido láctico 0,5 % + ácido propiônico 0,5 %
T7	ácido láctico 0,5 % + ácido butírico 0,5 %
T8	ácido acético 0,5 % + ácido propiônico 0,5 %
T9	ácido acético 0,5 % + ácido butírico 0,5 %
T10	ácido propiônico 0,5 % + ácido butírico 0,5 %
T11	ácido láctico 0,33 % + ácido acético 0,33 % + ácido propiônico 0,33 %
T12	ácido láctico 0,33 % + ácido propiônico 0,33 % + ácido butírico 0,33 %
T13	ácido acético 0,33 % + ácido propiônico 0,33 % + ácido butírico 0,33%
T14	ácido láctico 0,33 % + ácido acético 0,33 % + ácido butírico 0,33 %
T15	ácido láctico 0,25 % + ácido acético 0,25 % + ácido propiônico 0,25 % + ácido butírico 0,25 %

Caracterização físico-química

O pH foi determinado por leitura direta do líquido sobrenadante, após mistura de 10 g de amostra de amido em 100 mL de água destilada utilizando potenciômetro (marca Quimis, modelo Q400A, Diadema, Brasil). A acidez titulável por titulação de NaOH 0,1 mol/L até atingir pH 8,2 a 8,3, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína para determinação da mudança de cor e foi expressa em mL de NaOH 1 mol/L por 100 g de matéria seca. A análise de umidade foi realizada através de secagem em estufa a 105 °C¹³.

Propriedade de expansão

Foram elaborados biscoitos através da formulação proposta por Nunes e Cereda³, onde se misturou 50 g de amido de mandioca modificado com 40 mL de água fervente. A massa foi modelada em cinco biscoitos redondos de aproximadamente 10 g cada, os quais foram distribuídos em assadeira e levados ao forno elétrico termostatizado a temperatura de 200 °C, por 25 min. O índice de expansão foi determinado através do método proposto por Maeda e Cereda¹. O diâmetro médio dos biscoitos foi medido com paquímetro digital (Lee Tools, China) antes e após o forneamento. Os biscoitos depois de assados e resfriados foram pesados e avaliados pelo método de deslocamento de sementes de painço, sendo as sementes deslocadas medidas em proveta. O resultado da razão entre o volume das sementes deslocadas e o peso dos biscoitos após o forneamento foi expresso em volume específico (mL/g)¹⁴. A avaliação dos biscoitos por perda de peso (percentagem de perda após o forneamento), foi realizada de acordo com Marcon et al.¹⁵

Propriedades de pasta

Foram determinadas utilizando o analisador rápido de viscosidade (RVA - *Rapid Visco Analyser 4000* - Perten Instruments), através do programa *Thermocline for Windows*, onde 2,5 g de amostra foram dispersos em 25 g de água, com correção para 14 % de umidade. A programação utilizada foi um tempo total de corrida de 13 min, iniciando com temperatura de 50 °C mantida por 1 min, aquecimento até 95 °C por 6 min, seguido

de resfriamento até 50 °C por 6 min. A rotação iniciou em 960 rpm por 10 s e diminuiu para 160 rpm no decorrer da análise. A partir dos amilogramas obtidos foram avaliadas as seguintes características: viscosidade máxima (RVU), *breakdown* ou quebra (RVU), viscosidade final (RVU), *setback* ou tendência à retrogradação (RVU) e temperatura de pasta (°C).

Determinação e quantificação de ácidos orgânicos

As amostras fermentadas, com e sem secagem, e modificadas por ácidos, submetidas à radiação artificial UVC e secas em estufa, foram preparadas de acordo com Demiate et al⁵, sendo que 15 g foram suspensos em 30 mL de solução de ácido sulfúrico 0,005 mol/L por um período de 24 h em temperatura ambiente com agitação ocasional. Essas suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e a 6000 rpm por 20 min e, em seguida, filtradas em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,22 µm (Allcrom, São Paulo, Brasil) para posterior injeção no cromatógrafo líquido de alta eficiência.

Os experimentos foram conduzidos de acordo com Aquino et al¹⁶. O sistema de cromatografia líquida consistiu em um módulo de separação, equipado com uma bomba quaternária e um desgaseificador (LC-20AT), um injetor automático (SIL-10A) com um *loop* de 20 µL, um detector de arranjo de diodos (SPD-M20A) com faixa de trabalho de comprimento de onda 190-230 nm, controlados por uma estação de trabalho (CBM-20A), com sistema de aquisição de dados LC Solutions *software*, todos fabricados pela Shimadzu Corporation (Kyoto, Japão). Para fase estacionária foi utilizada uma coluna C18, Hichrom (150 x 4,6 mm - Berkshire, UK), sendo o fluxo isocrático de 0,6 mL/min para as fases móveis.

As fases móveis utilizadas foram constituídas por solução de fosfato de potássio monobásico - KH₂PO₄ (Proquimios, Rio de Janeiro, Brasil) 0,02 mol/L com pH 2,88 ± 0,02 ajustado com ácido fosfórico (Nuclear, São Paulo, Brasil) e 2 % de metanol para os ácidos láctico, acético e propiônico¹⁷, e por solução de KH₂PO₄

0,02 mol/L com pH $2,88 \pm 0,02$ (ajustado com ácido fosfórico) e 40 % de metanol para o ácido butírico.

Os ácidos foram identificados nas amostras com base nos seus tempos de retenção e pela comparação entre os espectros, na região do ultravioleta, dos compostos nas soluções padrões e dos picos detectados nas amostras. Para a quantificação foi selecionado o comprimento de onda de 220 nm.

Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata ($n=3$) e os resultados expressos como média e desvio padrão. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e teste de comparação de médias (Tukey, nível de significância de 5 %). Todo tratamento estatístico dos dados foi realizado utilizando o programa *Statistica*® versão 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a fermentação do amido de mandioca por 60 dias, os valores médios da temperatura ambiente e da umidade relativa do ar foram 21 °C e 75 %, respectivamente. Dos 15 tratamentos de modificação ácida aplicados, os resultados de volume específico foram utilizados para verificar os tratamentos que resultaram em maiores e menores expansões dos biscoitos elaborados com as amostras. Observou-se que, de acordo com a **Figura 1**, as amostras T1 e T5 apresentaram expansões significativamente ($p<0,05$) maiores ($5,54 \pm 0,17$ mg/L e $6,88 \pm 0,24$ mg/L, respectivamente), enquanto que as amostras T4 e T10 resultaram em expansões significativamente ($p<0,05$) menores ($2,64 \pm 0,07$ mg/L e $2,85 \pm 0,05$ mg/L, respectivamente).

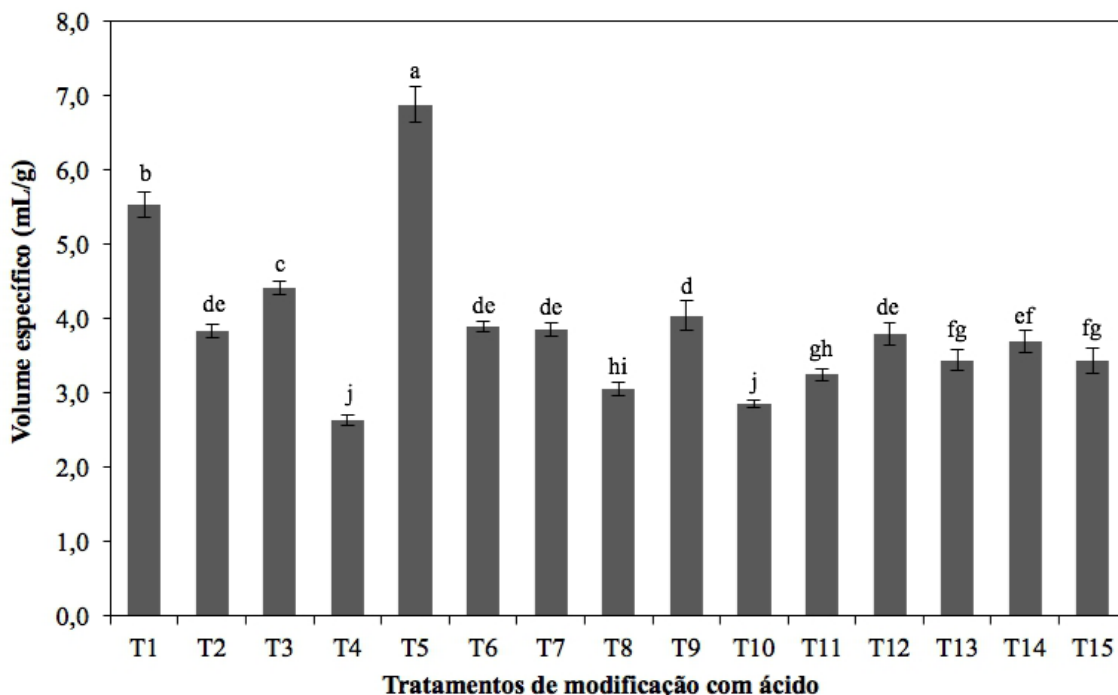


Figura 1. Volume específico dos biscoitos elaborados com os amidos de mandioca modificados por ácido. Letras iguais sobre as barras de erro entre as amostras, nos diferentes tratamentos, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. T1: ácido láctico 1 %; T2: ácido acético 1 %; T3: ácido propiônico 1 %; T4: ácido butírico 1 %; T5: ácido láctico 0,5 % + ácido acético 0,5 %; T6: ácido láctico 0,5 % + ácido propiônico 0,5 %; T7: ácido láctico 0,5 % + ácido butírico 0,5 %; T8: ácido acético 0,5 % + ácido propiônico 0,5 %; T9: ácido acético 0,5 % + ácido butírico 0,5 %; T10: ácido propiônico 0,5 % + ácido butírico 0,5 %; T11: ácido láctico 0,33 % + ácido acético 0,33 % + ácido propiônico 0,33 %; T12: ácido láctico 0,33 % + ácido propiônico 0,33 % + ácido butírico 0,33 %; T13: ácido acético 0,33 % + ácido propiônico 0,33 % + ácido butírico 0,33 %; T14: ácido láctico 0,33 % + ácido acético 0,33 % + ácido butírico 0,33 %; T15: ácido láctico 0,25 % + ácido acético 0,25 % + ácido propiônico 0,25 % + ácido butírico 0,25 %.

Diante destes resultados, os tratamentos T1, T4, T5 e T10 foram repetidos a fim de caracterizar as amostras e de comparar o efeito das modificações ácidas e da radiação UVC com as amostras de amido de mandioca nativo e de amido de mandioca fermentado seco ao sol e em estufa.

Caracterização físico-química e propriedades de pasta

As amostras estudadas obtiveram valores de umidade entre 9,49 e 12,65 g/100g (**Tabela 2**). A legislação vigente¹⁶ não estabelece parâmetros de qualidade para o polvilho azedo, apenas para o amido de mandioca, sendo o limite máximo permitido de 18 g/100g. O valor de 11,32 g/100g encontrado para o amido nativo está de acordo com o verificado por Aplevicz e Demiate¹⁸ que encontraram valores variando de 10,70 a 12,39 g/100g para amidos de mandioca comerciais. O valor de pH (6,47) do amido nativo ficou próximo da neutralidade, com uma acidez total titulável de 0,42 mL de NaOH/100g, apresentando uma baixa acidez, característica dessa amostra. Esse valor de pH está de acordo com os encontrados por Garcia e Leonel¹² ao analisarem amostras de amido de batata-doce (6,09), de biri (6,40), de mandioca (6,44) e de taioba (6,25).

Para os amidos fermentados (E e SS) os valores de pH e acidez titulável, respectivamente, para as duas secagens estudadas foram 3,94 e 3,70 mL NaOH/100g em estufa e 4,00 e 2,48 mL NaOH/100g por secagem solar. Demiate et al.⁵ estudando diferentes amostras de amidos fermentados comerciais (polvilho azedo), encontraram valores de pH variando de 2,92 a 4,03 e altos valores de acidez (3,10 a 8,63 mL NaOH/100g). As diferenças nos valores de pH e acidez verificados para amostras de amido de mandioca fermentado se devem às variações nas condições de fermentação (matéria prima, tempo, temperatura e outros fatores).

Como esperado, a modificação ácida promoveu uma redução do pH e um aumento da acidez. A amostra T1 (ácido láctico 1 %) foi a que apresentou o valor mais baixo de pH (3,32) e o mais elevado de acidez (6,77 mL NaOH/100g), seguida da amostra T5 (ácido láctico 0,5 % e ácido acético 0,5 %) com valor de pH 3,47 e acidez

de 5,78 mL de NaOH/100g. Quanto ao pH, as amostras T4 (ácido butírico 1 %) e T10 (ácido propiônico 0,5 % e ácido butírico 0,5 %) não diferiram estatisticamente entre si $p \geq 0,05$ como também da amostra de amido de mandioca fermentado seco ao sol.

Para os amidos modificados por ácidos orgânicos, é possível observar (**Tabela 2**) que a viscosidade máxima das amostras diminuiu consideravelmente quando comparada ao amido nativo. Das quatro amostras ácido-modificadas, as duas que obtiveram maiores valores de expansão dentre as modificações químicas (T1 e T5) apresentaram os menores valores de viscosidade máxima, 199,25 RVU para a amostra modificada com ácido láctico 1 % (T1) e 178,20 RVU para a amostra modificada com ácido láctico 0,5 % e ácido acético 0,5 % (T5), o que está de acordo com Martinez-Bustos et al²⁷ que investigando a hidrólise do amido de mandioca utilizando ácidos orgânicos obtiveram pastas com um decréscimo na viscosidade máxima quando comparadas com as pastas de amido nativo. Bertolini et al²⁵, realizando um tratamento com ácido láctico, também obtiveram valores reduzidos para o parâmetro de viscosidade máxima, sugerindo que isso possivelmente ocorre porque o amido sofreu alterações na sua reologia pela ação do ácido.

As amostras T4 e T10 apresentaram maiores valores de viscosidade máxima, de 247,17 e 230,92 RVU, respectivamente, sendo que foram essas amostras que apresentaram menores valores de volume específico.

De acordo com diversos estudos²⁴⁻²⁶, o perfil de viscosidade do amido fermentado difere do amido nativo, sendo que a fermentação ocasionou um pico de viscosidade menor e também uma menor tendência à retrogradação (*setback*). Mestres e Rouau²³ e Demiate et al⁹ sugeriram que as modificações oxidativas como a despolimerização e a foto-oxidação favorecem um pico menor para o amido fermentado e seco ao sol. A viscosidade máxima diminuiu de 264,67 RVU na amostra de amido nativo para 203,80 e 235,33 RVU para o amido fermentado seco em estufa e seco ao sol, respectivamente, indicando que os grânulos da amostra AN não

Tabela 2. Propriedades viscoamilográficas e características físico-químicas das amostras de amido nativo, amidos fermentados secos ao sol e em estufa e amidos modificados por ácidos^{1,2}

Amostras	Propriedades viscoamilográficas					Características físico-químicas			
	Viscosidade máxima (RVU)	Breakdown (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Setback (RVU)	Temperatura de pasta (°C)	Umidade (g/100g)	pH	Acidez titulável (mL NaOH/100g)	
AN	264,67 ± 0,20 ^a	163,75 ± 0,20 ^a	184,13 ± 0,37 ^a	82,78 ± 0,03 ^a	71,38 ± 0,02 ^b	11,32 ± 0,02 ^c	6,47 ± 0,02 ^a	0,42 ± 0,05 ^f	
E	203,80 ± 0,10 ^e	126,71 ± 0,03 ^f	117,42 ± 0,07 ^e	39,88 ± 0,58 ^d	72,23 ± 0,06 ^a	10,74 ± 0,19 ^d	3,94 ± 0,01 ^c	3,70 ± 0,05 ^d	
SS	235,33 ± 0,75 ^e	140,71 ± 0,10 ^c	133,33 ± 0,18 ^d	39,63 ± 0,04 ^d	72,32 ± 0,05 ^a	10,26 ± 0,05 ^e	4,00 ± 0,00 ^b	2,48 ± 0,09 ^e	
T1	199,25 ± 0,20 ^f	138,46 ± 0,10 ^d	88,38 ± 0,31 ^f	27,88 ± 0,19 ^e	72,33 ± 0,06 ^a	12,65 ± 0,04 ^a	3,32 ± 0,01 ^e	6,77 ± 0,12 ^a	
T4	247,17 ± 0,68 ^b	145,67 ± 0,20 ^b	157,58 ± 0,20 ^b	56,05 ± 0,71 ^e	71,40 ± 0,04 ^b	12,01 ± 0,03 ^b	4,00 ± 0,00 ^b	4,19 ± 0,10 ^c	
T5	178,20 ± 0,04 ^g	122,71 ± 0,03 ^g	82,86 ± 0,28 ^g	27,27 ± 0,28 ^e	72,25 ± 0,00 ^a	10,41 ± 0,13 ^{de}	3,47 ± 0,00 ^d	5,78 ± 0,13 ^b	
T10	230,92 ± 0,82 ^d	135,17 ± 1,09 ^e	143,25 ± 0,47 ^c	48,75 ± 0,82 ^b	71,35 ± 0,04 ^b	9,49 ± 0,25 ^f	4,02 ± 0,00 ^b	4,35 ± 0,09 ^c	

¹Média ± Desvio Padrão; ²Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si, a 5 % de significância pelo teste Tukey.

AN: amido nativo; E: amido fermentado seco em estufa; SS: amido fermentado seco ao sol; T1: amido modificado com 1% de ácido láctico + UVC; T4: amido modificado com 1% de ácido butírico + UVC; T5: amido modificado com 0,5% de ácido láctico e 0,5% de ácido acético + UVC; T10: amido modificado com 0,5% de ácido acético + UVC, T10: amido modificado com 0,5% de ácido butírico e 0,5% de ácido propiônico + UVC

sofreram degradação como das amostras de amido fermentado, E e SS. As avaliações do comportamento reológico dos amidos estudados, comprovam que a propriedade de expansão é inversamente proporcional à viscosidade, tendo os amidos com maior expansão apresentado as menores viscosidades e menores tendência à retrogradação, o que é importante parâmetro no emprego do amido fermentado em panificação, em formulações sem glúten com amido com baixa tendência a retrogradação, onde têm sido empregados tanto o polvilho azedo quanto os amidos modificados por ácido em substituição a estes.

Propriedades de expansão

Como se observa na **Tabela 3**, os biscoitos produzidos a partir do amido de mandioca fermentado e seco ao sol (SS) foram os que apresentaram maior volume específico (6,89 mL/g, $p < 0,05$) seguido dos tratamentos T5 (5,75 mL/g) e T1 (5,38 mL/g). Considerando a classificação da expansão do polvilho azedo proposta por Nunes e Cereda³, baseada no volume específico dos biscoitos, os amidos SS, T1 e T5 foram classificados como de expansão média (de 5,0 a 10,0 mL/g) e os demais (AN, E, T4 e T10) como pequena ($< 5,0$ mL/g). O valor para o amido fermentado seco ao sol (6,89 mL/g) foi superior ao encontrado por Pereira et al²⁰ avaliando amidos de diferentes origens submetidos à fermentação e secagem ao sol, sendo que para o amido de mandioca o valor foi de 4,75 mL/g, próximo ao encontrado por Machado et al²¹ que foi de 4,76 mL/g. Os biscoitos elaborados com o amido de mandioca nativo mostraram uma baixa capacidade de expansão, com volume específico de 1,37 mL/g, valor esse inferior ao observado por Aquino et al⁸ para uma amostra de amido de mandioca comercial (2,53 mL/g). Capacidades de expansão com a seguinte ordem: amostras não fermentadas (AN) $<$ fermentada seca em estufa $<$ fermentada seco ao sol observadas neste trabalho também foram verificadas por outros autores^{7,22}, confirmando que a propriedade de expansão tem relação com a fermentação e o tipo de secagem, sendo que a secagem solar se mostra fundamental para o desenvolvimento

dessa característica como já citado em outros estudos, visto que segundo esses autores a exposição do amido à radiação ultravioleta leva a uma despolimerização das moléculas de amilose e amilopectina, afetando positivamente a propriedade de expansão^{6,7,23}.

Tabela 3. Propriedades de expansão dos biscoitos elaborados com amido nativo, amidos fermentados secos ao sol e amidos modificados por ácidos^{1,2}

Amostras	Volume específico (mL/g)	Perda de peso (%)
AN	1,37 ± 0,02 ^d	27,54 ± 0,35 ^d
E	2,77 ± 0,01 ^c	35,91 ± 0,27 ^{ab}
SS	6,89 ± 0,24 ^a	37,18 ± 0,17 ^a
T1	5,38 ± 0,08 ^b	36,30 ± 0,35 ^{ab}
T4	2,64 ± 0,08 ^c	30,54 ± 0,32 ^c
T5	5,75 ± 0,11 ^b	35,33 ± 0,22 ^b
T10	3,07 ± 0,02 ^c	30,96 ± 0,63 ^c

¹Média ± Desvio Padrão; ²Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

AN: amido nativo; E: amido fermentado seco em estufa, SS: amido fermentado seco ao sol; T1: amido modificado com 1 % de ácido láctico + UVC; T4: amido modificado com 1 % de ácido butírico + UVC; T5: amido modificado com 0,5 % de ácido láctico e 0,5 % de ácido acético + UVC; T10: amido modificado com 0,5 % de ácido butírico e 0,5 % de ácido propiônico + UVC

Os valores de volume específico dos amidos modificados por ácido com maior expansão, T1 e T5, ficaram próximos aos do valor da amostra SS, confirmando a importância da presença dos ácidos láctico e acético e a necessidade da radiação UVC, mas mesmo com valores de volume específico de 5,38 e 5,75 mL/g, respectivamente, diferenciaram estatisticamente ($p < 0,05$) da amostra SS, confirmando que o processo de modificação química por ácido não foi tão eficiente quanto à ação conjunta da fermentação natural e da posterior secagem solar.

A perda de peso dos biscoitos durante o forneamento apresenta uma relação positiva com o volume específico, o que também foi observado por Vatanasuchart et al²⁴ estudando

amidos modificados com ácido láctico seguido de radiação artificial. É possível observar que a amostra de amido fermentado seco ao sol (SS), a qual apresentou maior volume específico, teve a maior perda de peso (37,18 %) e a amostra de amido nativo (AN), com menor volume específico, apresentou a menor perda de peso (27,54 %). Marcon et al¹⁵ realizando um estudo comparativo entre amidos fermentados em laboratório, encontraram valores de perda de peso para o amido nativo de 30,83 %, amido de mandioca fermentado em laboratório de baixa performance 32,78 %, amido de mandioca fermentado em laboratório de alta performance 40,73 % e afirmam ser possível estabelecer uma relação entre a perda de peso e a propriedade de expansão.

Determinação e quantificação de ácidos orgânicos

A concentração de ácido láctico foi superior para as amostras de amido fermentado seco ao sol (2336,23 mg/kg) e seco em estufa (1246,10 mg/kg), sendo esses ainda superiores ($p < 0,05$) ao verificado para a amostra fermentada sem secagem (870,59 mg/kg) ($p < 0,05$) (Tabela 4).

Quanto ao ácido láctico, a amostra de amido fermentado com secagem em estufa apresentou um aumento de 43,13 % em relação à amostra de amido fermentado sem secagem, enquanto que para a amostra seca ao sol esse aumento foi estatisticamente superior (268,35 %, $p < 0,05$).

Para os demais ácidos analisados, todos eles apresentaram uma redução do seu valor inicial (amido fermentado sem secagem) em comparação aos amidos secos em estufa e ao sol, sendo os ácidos acético (64,45 % em estufa e 78,07 % ao sol) e propiônico (63,04 % em estufa e 78,64 % ao sol) aqueles com as maiores reduções. O ácido butírico representou 62,16 % dos ácidos analisados na amostra de amido fermentado sem secagem, mostrando a prevalência da fermentação butírica.

A amostra T1 apresentou uma concentração de 10176,70 mg/kg de ácido láctico, esse alto valor é decorrente da modificação com 1 % desse ácido, enquanto que a T5 apresentou 5636,85 mg/kg de ácido láctico, praticamente 50 % do valor observado para a amostra T1, e 2669,51 mg/kg de ácido acético, sendo coerente já que essa amostra foi modificada com 0,5 % de ácido láctico e 0,5 % de ácido acético.

Tabela 4. Quantificação dos ácidos orgânicos nas amostras de amido nativo, amidos fermentados secos ao sol e amidos modificados por ácidos

Amostras	mg.kg ⁻¹			
	Ácido láctico	Ácido acético	Ácido propiônico	Ácido butírico
AN	870,59 ± 19,69 ^c	1779,99 ± 17,99 ^b	545,33 ± 15,14 ^a	5249,22 ± 23,12 ^a
E	1246,10 ± 5,64 ^d	632,78 ± 0,75 ^c	201,54 ± 2,09 ^b	3031,38 ± 29,32 ^c
SS	2336,23 ± 0,51 ^c	390,41 ± 2,62 ^d	116,44 ± 2,62 ^c	2582,01 ± 53,55 ^d
T1	10176,70 ± 83,02 ^a	< LOD	< LOD	< LOD
T4	< LOD	< LOD	< LOD	2627,19 ± 67,00 ^d
T5	5636,85 ± 69,75 ^b	2669,51 ± 44,42 ^a	< LOD	< LOD
T10	< LOD	< LOD	< LOQ	4217,29 ± 29,79 ^b

*Média ± Desvio Padrão (base seca)

**Letras comparam médias na mesma coluna. Letras diferentes diferem significativamente pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade

***LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação

AN: amido nativo; E: amido fermentado seco em estufa; SS: amido fermentado seco ao sol; T1: amido modificado com 1 % de ácido láctico + UVC; T4: amido modificado com 1 % de ácido butírico + UVC; T5: amido modificado com 0,5 % de ácido láctico e 0,5 % de ácido acético + UVC; T10: amido modificado com 0,5 % de ácido butírico e 0,5 % de ácido propiônico + UVC

As amostras T4 e T10 foram aquelas que apresentaram os menores volumes específicos, sendo que em ambas, apenas o ácido butírico estava presente, pois mesmo na T10 modificada com 0,5 % de propiônico, esse ácido não foi recuperado após a radiação UV e secagem em estufa. Estes resultados podem indicar que tanto o ácido butírico quanto o propiônico não apresentam efeito importante sobre a propriedade de expansão do polvilho azedo.

As amostras SS, T1 e T5 foram as que apresentaram as melhores expansões. Esses resultados reforçam a afirmação de estudos que sugerem que o ácido láctico (natural da fermentação ou adicionado) em conjunto com a radiação UV (artificial ou solar) contribuem para uma modificação oxidativa das moléculas de amilose e amilopectina, como a despolimerização, promovendo a propriedade de expansão^{4,5,24}. No entanto, a quantidade de ácido láctico não foi diretamente proporcional ao poder de expansão das amostras analisadas, visto que a amostra T1 apresentou uma concentração de ácido láctico 4,35 vezes maior do que a SS, mas essa última foi a de melhor expansão.

Demiata et al⁵ analisaram, por CLAE, 29 amostras de amido de mandioca fermentado das regiões Sul e Sudeste adquiridos diretamente das fábricas ou do comércio, e verificaram concentrações, em base seca, entre 120 e 830 mg/kg de ácido láctico, 0 e 680 mg/kg de ácido acético, 0 e 130 mg/kg de ácido propiônico, 0 e 570 mg/kg de ácido butírico.

A radiação UVC foi citada como a responsável pela absorção de energia em compostos de dupla ligação, como é o caso do ácido láctico e a luz absorvida pela molécula é responsável pelas alterações químicas produzidas¹¹. Verificou-se que o efeito da radiação UV solar (amostra SS) contribuiu mais para a propriedade de expansão do que a concentração de ácido láctico, pois mesmo as amostras T1 e T5, possuindo as maiores concentrações deste ácido não foram as que apresentaram as maiores expansões.

CONCLUSÃO

A fermentação gerou um produto tipicamente ácido, diferindo entre as secagens, se destacando a secagem solar (SS), com boa capacidade de expansão. As modificações por ácidos demonstraram que dentre os principais ácidos formados na fermentação, os que tiveram maior influência sobre a expansão foram os ácidos láctico e acético. A secagem solar favoreceu um produto mais ácido e de maior expansão. A radiação, seja solar ou UVC artificial, é indispensável na produção do polvilho azedo. O conhecimento da tecnologia e das propriedades do polvilho azedo fermentado tradicional pode contribuir para a manutenção deste produto no mercado, disponível aos consumidores, em especial aos celíacos. A propriedade de expansão dos amidos modificados por ácido (T1 e T5) e submetidos à radiação UVC artificial, indica que amidos com propriedade de expansão e não fermentados podem ser empregados em formulações em substituição ao tradicional polvilho azedo, desde que adequados às preferências sensoriais dos consumidores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil, pela concessão das bolsas e pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Maeda KC, Cereda MP. Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo. *Ciênc Tecnol Alim*. 2001;21(2):139-43. [DOI: 10.1590/S0101-20612001000200003].
2. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC 259, 20 de setembro de 2002. Anexo: Regulamento Técnico para Alimentos Embalados.

3. Nunes OLGS, Cereda MP. Metodologia para avaliação da qualidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). *In*: Congresso Brasileiro de Mandioca; 1994; Salvador, BA: Resumos, Fortaleza, SBM.
4. Plata-Oviedo M, Camargo CRO. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. *J Sci Food Agr*. 1998;77(1):103-8. [DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(199805)77:13.0.CO;2-2].
5. Demiate IM, Barana AC, Cereda MP, Wosiacki G. Organic acid profile of commercial sour cassava starch. *Ciênc Tecnol Alim*. 1999;19(1):131-5. [DOI: 10.1590/S0101-20611999000100024].
6. Vatanasuchart N, Naivikul O, Charoenrein S, Sriroth K. Molecular properties of cassava starch modified by different UV irradiations to enhance baking expansion. *Carbohyd Polym*. 2005;61(1):80-7. [DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.02.012].
7. Marcon MJA, Kurtza DJ, Raguzzoni JC, Delgadillo I, Maraschin M, Soldi V, Reginatto V, Amante ER. Expansion properties of sour cassava starch (polvilho azedo): variables related to its practical application in bakery. *Starch/Stärke*. 2009;61(12):716-26. [DOI: 10.1002/star.200900132].
8. Aquino ACMS, Pereira JM, Watanabe LB, Amante ER. Standardisation of the sour cassava starch reduces the processing time by fermentation water monitoring. *Int J Food Sci Tech*. 2013;48(9):1892-8. [DOI: 10.1111/ijfs.12167].
9. Starling CA. Otimização dos parâmetros de produção do amido de mandioca fermentado. [dissertação de mestrado]. Goiânia (GO): Universidade Federal de Goiás; 2010.
10. Demiate IM, Wosiacki G, Cereda MP, Mestres C. Viscographic characteristics of oxidized cassava starches assessed by RVA. *Publ UEPG Ci Exatas Terra, Ci Agr Eng*. 2005;11(1):7-17. [DOI: 10.5212/publicatio.v11i01.840].
11. Nunes OLGS. Avaliação de parâmetros relacionados à expansão de fécula de mandioca ácido-modificada e irradiada com ultravioleta. [tese de doutorado]. Araraquara (SP): Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"; 1999.
12. Garcia ACDB, Leonel M. Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. *Ciênc Agrotec*. 2005;29(3):629-34. [DOI: 10.1590/S1413-70542005000300018].
13. Association of Official Analytical Chemists - AOAC. *Official Methods of Analysis of the AOAC International*. 18th ed. Gaithersburg; 2005.
14. Pizzinato A, Campagnolli DMF. Avaliação tecnológica de produtos derivados de farinhas de trigo (pão, macarrão, biscoito). Campinas: ITAL; 1993.
15. Marcon MJA, Kurtz DJ, Maraschin M, Reginatto V, Amante ER. Rapid analysis for predicting the expansion of the polvilho azedo. *Rev Inst Adolfo Lutz*. 2011;70(2):199-205.
16. Aquino ACMS, Azevedo MS, Ribeiro DHB, Costa ACO, Amante ER. Validation of HPLC and CE methods for determination of organic acids in sour cassava starch wastewater. *Food Chem*. 2015;172(1):725-30. [DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.142].
17. Zotou A, Loukou Z, Karava O. Method development for the determination of seven organic acids in wines by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Chromatographia*. 2004;60(1/2):39-44. [DOI: 10.1365/s10337-004-0330-9].
18. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1, p. 368-369.

19. Aplevicz KS, Demiate IM. Characterization of native and modified cassava starches and their use in baked products. *Ciênc Tecnol Alim*. 2007;27(3):478-84. [DOI: 10.1590/S0101-20612007000300009].
20. Pereira J, Ciacco CF, Vilela ER, Teixeira LS. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. *Ciênc Tecnol Alim*. 1999;19(2):287-93. [DOI: 10.1590/S0101-20611999000200024].
21. Machado ACS DV, Diniz IP, Teixeira MAV, Birchall VS. Estudo do efeito da secagem por radiação ultravioleta nas propriedades tecnológicas da fécula de mandioca fermentada. *E-XACTA*. 2012;5(1):7-14.
22. Alvarado PM, Grosmaire L, Dufour D, Toro AG, Sánchez T, Calle F, Santander MAM, Ceballos H, Delarbre JL, Tran T. Combined effect of fermentation, sun-drying and genotypes on breadmaking ability of sour cassava starch. *Carbohydr Polym*. 2013;98(1):1137-46. [DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.012].
23. Mestres C, Rouau X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. *J Sci Food Agr*. 1997;74(2):147-55. [DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(199706)74:2<147::AID-JSFA781>3.0.CO;2-J].
24. Vatanasuchart N, Naivikul O, Charoenrein S, Sriroth K. Effects of different UV irradiations on properties of cassava starch and biscuit expansion. *Kasetsart J (Nat Sci)*. 2003;37(3):334-44.
25. Bertolini AC, Mestres C, Raffi J, Buléon A, Lerner D, Colonna P. Photodegradation of cassava and corn starch. *J Agr Food Chem*. 2001;49(2):675-82. [DOI: 10.1021/jf0010174].
26. Silva GO, Takizawa FF, Pedroso RA, Franco CML, Leonel M, Sarmento SBS, et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. *Ciênc Tecnol Alim*. 2006;26(1):188-97. [DOI: 10.1590/S0101-20612006000100030].
27. Martinez-Bustos F, Amaya-Llano SL, Carbajal-Arteaga JA, Chang YK, Zazueta-Morales JJ. Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidised with organic acids. *J Sci Food Agr*. 2007;87(7):1207-14. [DOI: 10.1002/jsfa.2805].