

RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE EXPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO NAS CARACTERÍSTICAS DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MANDIOCA MODIFICADO

Relationship between exposure time and concentration of lactic acid in the expansion characteristics of modified starch of cassava

Thaís Paes Rodrigues dos SANTOS¹,
Maria Márcia Pereira SARTORI²,
Cláudio CABELLO¹

RESUMO

O polvilho azedo é um amido modificado por via fotoquímica em um processo de fermentação anaeróbia e secagem ao sol, não havendo padronização no processo de produção, o que acarreta na obtenção de produtos com características diferentes, o que é indesejável para aplicações principalmente na indústria de alimentos. Muitas pesquisas já foram realizadas a fim de investigar fatores que determinam o desenvolvimento da propriedade de expansão do polvilho azedo e revelaram que a fermentação láctica e a exposição ao sol são os mais importantes. A partir disso, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação de modificação com a oxidação do amido de mandioca com diferentes concentrações de ácido láctico e secagem em diferentes tempos de exposição à radiação UV, buscando um protocolo de processo que apresentasse características desejáveis de produto às indústrias de alimentos. Os amidos foram modificados por via úmida, oxidação com solução de ácido láctico a 1,0, 2,0 e 3,0%, em temperatura ambiente durante 10 minutos e agitação constante. Em seguida, o amido foi recuperado por filtração a vácuo e exposto à radiação UV durante 20, 40 e 60 minutos, com secagem final em estufa de circulação de ar. As amostras foram avaliadas quanto ao volume específico, grupos carboxil e carbonila e comparadas com amido nativo de mandioca (AMN) e amido de mandioca modificado comercial (AMMC). Os resultados obtidos das três análises realizadas não diferiram estatisticamente ($<0,05$) entre os tratamentos, mas diferiram em relação às amostras comparativas. Em relação à amostra de amido nativo os resultados de carboxil, foram menores, e de carbonila e volume específico foram mais altos, não revelando haver relação entre o aumento de grupos carboxila com o aumento de expansão. Concluindo-se que a modificação do amido de mandioca nativo com adição de ácido láctico e exposição à radiação UV provoca alterações nas características do mesmo, porém não há relação entre grupos carboxila com expansão.

Palavras-chave: volume específico, grupos carboxil, grupos carbonila.

SUMMARY

The cassava starch is a starch modified by a photochemical process of anaerobic fermentation and drying in the sun with no standardization of the production process, which is undesirable especially for applications in industry foods. Many studies have been conducted to investigate factors that determine the development of the property expansion of the cassava starch and showed that the lactic acid fermentation and sun exposure are most important. From this, the present study aimed to evaluate changes in the oxidation of cassava starch with different concentrations of lactic acid and drying at different times of UV exposure, seeking a

process protocol to produce desirable characteristics of the food industries. The starches have been modified by wet oxidation with lactic acid solution to 1.0, 2.0 and 3.0% at room temperature for 10 minutes, with constant stirring. Then were recovered by filtration vacuum and exposed to UV radiation by 20, 40 and 60 minutes, with final drying in an oven air circulation. Were analyzes performed of specific volume, groups carbonyl and carboxyl and compared with native starch from cassava (AMN) and industrial modified cassava starch (AMMC). The results of three analysis performed did not differed statistically ($p < 0.05$) between treatments, but differed in relation to the comparative samples. Compared with the native starch sample the results of the carboxyl groups analyses were lower and carbonyl groups and specific volume were higher. These results showed don't to have relation between the increase carboxyl groups with increase of the expansion. It was conclude that modification of native cassava starch with addition of lactic acid and exposure to UV radiation causes changes in the characteristics of the same, but there is no relationship between carboxyl groups with expansion.

Keywords: specific volume, carboxyl groups, carbonyl groups.

1. INTRODUÇÃO

O polvilho azedo é obtido da fermentação natural do amido nativo de mandioca em tanques por vários dias, seguido de secagem com exposição ao sol, durante todo o dia. É um processo demorado, pois necessita de um período de tempo para o processo natural da fermentação (lática, butírica, propiônica e outras) ocorrer e de dias ensolarados para sua secagem. A secagem ao sol é responsável por uma série de transtornos que vão da elevada contaminação com poeira até a falta de padrão nos lotes (CEREDA & VILPOUX, 2003).

O processo de obtenção desse produto não é controlado e se desconhece a produção de ácidos durante a fermentação que ocorre em tanques descobertos. Contribui também na vulnerabilidade do material durante sua secagem, além do tempo gasto em sua fabricação.

O desenvolvimento desse processo é importante devido às importantes características e aplicações do amido de mandioca fermentado. Sua propriedade de expansão ao forneamento dispensa a utilização de agentes que desenvolvam o crescimento da massa, além de

poder ser utilizado como substituto da farinha de trigo em diversos produtos de panificação, importante para pessoas com intolerância permanente ao glúten, conhecidas com celíacos.

Embora o ácido láctico esteja presente nos amidos fermentados, na concentração de cerca de 1%, quando modificados quimicamente necessita-se de maiores concentrações do mesmo para obter altos índices de expansão. A utilização desse ácido é bastante estudada, pois é um ácido orgânico com propriedade GRAS (Geralmente reconhecido como seguro), podendo ser utilizado em alimentos.

Machado et al. (2007) relata que a radiação UV demonstrou ser um catalisador da etapa de secagem.

Considerando a ação da radiação UV e a adição de ácido láctico Nunes (1999) e Plata-Oviedo (1998), relatam que a ação combinada entre esses dois fatores em fécula de mandioca substituem a fermentação e a secagem solar, sendo esses fatores descritos como essenciais para que o polvilho azedo apresente propriedade de expansão.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre amido de mandioca modificado

fotoquimicamente, através da acidificação com adição de ácido láctico em três diferentes concentrações, seguido de exposição à radiação UV em três diferentes tempos, a fim de verificar a influencia desses fatores à sua característica de expansibilidade, analisando o volume específico, grupos carboxil e carbonila dos tratamentos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A modificação e as análises foram realizadas no Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT)/UNESP, Botucatu – SP. Utilizou-se na realização dos ensaios fécula de mandioca Famol doada pela industrial HALOTEK FADEL, da cidade de Palmital – SP.

2.1. Modificação fotoquímica

Para a modificação fotoquímica, amostras de 250g de amido de mandioca nativo foram acrescidas de 600 ml de solução de ácido láctico 85% PA por meio de preparo de solução ácido

láctico e água destilada. Foram realizados nove diferentes tratamentos com três diferentes concentrações de ácido láctico (1,0; 2,0 e 3,0% em relação ao peso do amido b.s.) e tempo de exposição à radiação UV (254 nm) (20, 40 e 60 minutos) (Tabela 1). Após a adição da solução ao amido, o mesmo foi colocado em banho Maria a 35°C por 30 minutos com agitação constante. Em seguida o amido foi recuperado em filtro a vácuo e lavado com 500 ml de água destilada por duas vezes. Após a lavagem o amido foi disperso a mesa de alumínio adaptada para esse tratamento, tendo 5 lâmpadas de UV-C (comprimento de onda 254 nm) fixadas em calha com refletor em inox a uma distância do material de 8 cm (NUNES, 1999). O amido foi exposto nos tempos já mencionados, com revolvimento e nova dispersão do material na metade de cada tempo. Para ajuste de umidade as amostras foram deixadas na estufa de circulação de ar a 45°C por 18 horas. Os tratamentos foram realizados em triplicata.

Tabela 1. Níveis das variáveis dos fatores independentes: concentração de ácido láctico e tempo de exposição.

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de ácido láctico (%)	1,0	2,0	3,0
Tempo de exposição (min.)	20	40	60

2.2. Análise de volume específico

A propriedade de expansão das amostras foi avaliada seguindo a metodologia proposta por Cereda (1983), com algumas adaptações. Foram confeccionados 3 corpos de prova em formato redondo a partir de 20g de amostra e quantidade de água fervente suficiente para que a massa

ficasse lisa, desprendendo das mãos. Os corpos de prova foram assados em forno elétrico termostatizado a 200°C por 16 minutos. Depois de frios foram pesados e o volume determinado por imersão em painço (transbordamento de painço) e leitura volumétrica em proveta, obtendo-se por cálculo o volume específico (expansão). O volume específico foi calculado pela razão entre

volume (cm³) e peso (g). A análise foi realizada em triplicata.

2.3. Determinação de grupos carboxil

Para determinar a concentração de grupos carboxil foram pesados, em triplicata, aproximadamente 2,0g de amostra em Becker 50 ml e adicionados 25 ml de HCl 0,1 N. A mistura foi mantida em agitação por 30 minutos, em agitador magnético, em seguida foi filtrada à vácuo em funil de vidro sinterizado de porosidade média e lavada com 400 ml de água destilada, aproximadamente. O amido depositado foi transferido para um Becker de 500 ml e suspenso em 300 ml de água destilada, a suspensão foi gelatinizada em banho de água a 100°C com agitação constante por 15 minutos, até completa gelatinização. O volume da suspensão de amido gelatinizado foi elevado a 450 ml com água destilada e em seguida titulada até pH 8,3 com solução padrão de NaOH 0,01 N. A metodologia foi adaptada por Kuakpetoon e Wang (2001). Os grupos carboxil foram calculados através da equação 1 e os resultados expressos na base seca em g.100g⁻¹. A análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Porcentagem carboxil} = \frac{[(\text{amostra titulada}) \text{ml gasto} \times N(\text{NaOH}) \times 0,045 \times 100]}{\text{peso da amostra (b.s.) (g)}}$$

(1)

2.4. Determinação de grupos carbonila

Para determinação dos grupos carbonila foram pesadas, em triplicata, amostras com aproximadamente 4,0g em Becker de 500ml e suspensas em 100ml de água destilada, em seguida foram submetidas a gelatinização em banho de água a 100°C por 20 minutos. Após resfriada a 40°C, foi ajustado o pH para 3,2 com HCl 0,1 N e adicionado 15 ml de reagente

hidroxilamina. O frasco foi tampado e colocado em banho de água a 40°C por 4 horas, com agitação lenta. O excesso de hidroxilamina foi determinado por titulação com solução padrão de HCl 0,1 N. O branco da análise, somente com o reagente hidroxilamina, foi realizado do mesmo modo. O reagente hidroxilamina foi preparado dissolvendo 25 gramas de hidrocloreto de hidroxilamina em 100 ml de NaOH 0,5 N e em seguida elevado a 500 ml com água destilada. A metodologia foi adaptada de Smith (1967). Os grupos carboxílicos foram calculados de acordo com a equação 2 e os resultados expressos na base seca em g.100g⁻¹. A análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Porcentagem carbonila} = \frac{[(\text{amostra branco}) \text{ml gasto} \times N(\text{HCl}) \times 0,028 \times 100]}{\text{peso da amostra (b.s.) (g)}}$$

(2)

2.5. Análise estatística

Os dados obtidos nos ensaios foram analisados por meio de análise de variância ANOVA, complementado com teste de comparação de médias de Tukey, e análise de componentes principais (correlação entre as análises realizadas).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises realizadas estão apresentados na Tabela 2, os tratamentos foram comparados com o amido de mandioca nativo (AMN) e amido de mandioca modificado comercial (AMMC). Os diferentes tratamentos não diferiram entre si ao nível de 5% de significância em relação às análises de volume específico e grupos carboxila e carbonila.

O aumento nas concentrações de ácido láctico não resultou em aumento no volume específico das amostras, porém os valores obtidos evidenciam que houve modificação no

granulo do amido quando comparados aos valores do amido nativo.

Tabela 2. Resultados das análises de volume específico, grupos carboxil e carbonil das amostras de amido nativo e modificados.

Amostras	Variáveis independentes		Variáveis dependentes		
	t(X1)	C(X2)	Grupos carboxil (%)	Grupos carbonila (%)	Volume Específico (cm ³ g ⁻¹) ¹⁾
AMN	-	-	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,02	1,59 ± 0,14
AMMC	-	-	0,20 ± 0,01	0,08 ± 0,01	5,67 ± 1,40
1	20	1,0	0,03 ± 0,01a	0,80 ± 0,17a	3,49 ± 0,03a
2	40	1,0	0,04 ± 0,01a	0,84 ± 0,14a	3,31 ± 0,54a
3	60	1,0	0,04 ± 0,01a	0,80 ± 0,16a	3,84 ± 0,78a
4	20	2,0	0,04 ± 0,00a	0,86 ± 0,20a	3,10 ± 0,28a
5	40	2,0	0,04 ± 0,00a	0,90 ± 0,33a	3,80 ± 0,48a
6	60	2,0	0,04 ± 0,00a	0,89 ± 0,32a	3,84 ± 0,19a
7	20	3,0	0,04 ± 0,00a	0,89 ± 0,27a	3,42 ± 0,57a
8	40	3,0	0,04 ± 0,00a	0,86 ± 0,32a	3,26 ± 0,49a
9	60	3,0	0,04 ± 0,00a	0,86 ± 0,31a	3,41 ± 1,16a

Médias seguidas da mesma letra em coluna não diferem entre si, entre os tratamentos.

Onde: t(X1): tempo de exposição (min.); C(X2): concentração de ácido láctico (%); AMN: amido de mandioca nativo; AMMC: amido de mandioca modificado comercial.

Modificações realizadas com concentração a 2% de ácido láctico com tempo de exposição de 30 minutos obtiveram valores mais altos de volume específico, como nos trabalhos realizados por Leonel et al. (2004) e Nunes (1999), respectivamente, 11,51 e 12,8 cm³g⁻¹. Garcia e Leonel (2005) testaram diferentes concentrações e exposição de 30 minutos à radiação UV e obtiveram um crescimento dos valores de volume específico conforme o acréscimo da concentração de ácido, as concentrações utilizadas foram 1,3; 2,7 e 5,4% obtiveram volumes de respectivamente, 8,20; 9,67 e 11,57 cm³g⁻¹, a partir de amido nativo com

volume de 3,00 cm³g⁻¹. O revolvimento do material nestes trabalhos foi realizado em menores intervalos de tempo de exposição, podendo isso ser um importante fator a considerar, sendo o constante revolvimento do material um auxílio para que ocorra a exposição por igual.

Os conteúdos de grupos carboxil e carbonila também diferiram das amostras tanto de amido nativo como comercial, mostrando que ocorreu degradação no granulo de amido pelas modificações fotoquímicas realizadas. Grupos de hidroxilas na molécula de amido são primeiro oxidados a grupos carbonila e então a grupos

carboxil. Portanto, o número de grupos carboxil e carbonila no amido oxidado indica o nível de oxidação, que ocorre, principalmente, no grupo hidroxila posicionado no C-2, C-3 e C6 (WURZBURG, 1996).

Shirai et al. (2007) definiram que o aparecimento de grupos carboxil resulta em aumento na propriedade de expansão do amido. Nas modificações do presente trabalho não houve aumento dos grupos carboxil, porém se os mesmos são originados da oxidação dos grupos carbonila, talvez com maior tempo de exposição ocorra o aparecimento dos grupos carboxil. Contudo, o aumento dos grupos carbonila no presente trabalho resultou em aumento no volume específico, o que pode ser observado pelos valores dos tratamentos frente aos valores do amido nativo. Com isso, o desenvolvimento da expansão do amido pode estar estritamente ligado com a oxidação do grupo hidroxila.

Para avaliar a correlação entre os fatores dependentes em relação aos tratamentos realizados, foi realizada a análise de componentes principais. A qual demonstrou

(Figura 1) haver diferença estatística entre os tratamentos e as amostras utilizadas como referências, assim como, diferenciaram-se também as duas amostras de referência, notando-se estarem com seus resultados bem isolados uma da outra.

Para realizar melhor entendimento dos dados, optou-se por analisar também os componentes principais utilizando-se apenas os tratamentos realizados (Figura 2).

Observando o gráfico nota-se que alguns tratamentos se diferenciam de outros, como é o caso do tratamento 1 que se diferencia dos tratamentos 4 e 7, e o tratamento 4 que não se correlaciona com os tratamentos 1, 5 e 6. Essas análises também evidenciam não haver relação entre o aumento da concentração de ácido láctico ou do tempo utilizados, pois tratamentos distintos como 1 e 6, com 1 e 2% e ácido láctico e 20 e 60 minutos de exposição, respectivamente, não se diferenciaram quando relacionadas às variáveis dependentes analisadas no presente trabalho.

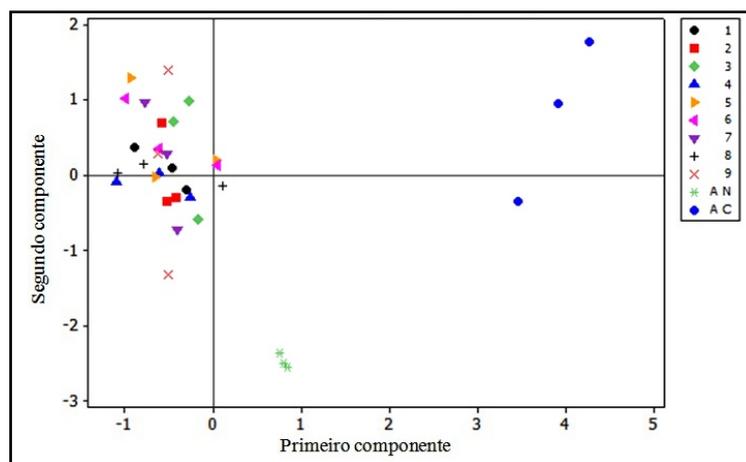


Figura 1. Gráfico de componentes principais, entre os tratamentos realizados e as amostras de referencia.

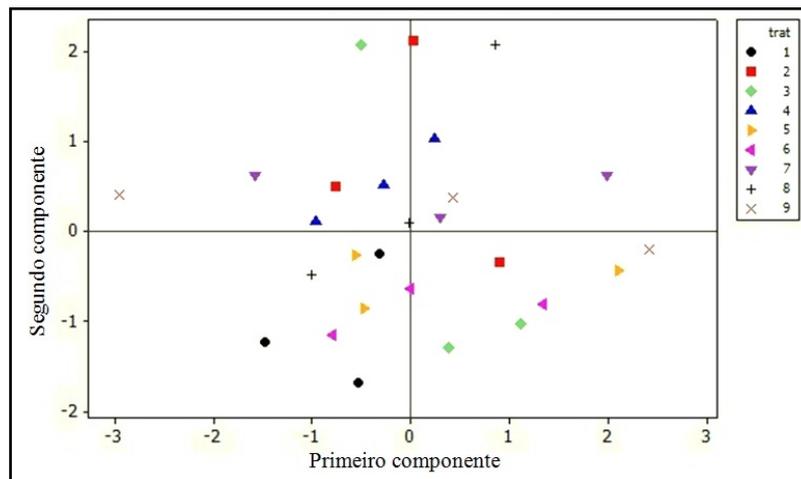


Figura 2. Gráfico de componentes principais, entre os tratamentos realizados.

Em relação à expansão, apesar de não ter havido diferença entre os tratamentos, nota-se diferença visual entre os corpos de prova em relação à concentração de ácido utilizada (Figura 3). O aumento na expansão dos corpos de provas quando comparado ao amido de mandioca nativo, evidencia também a ocorrência da modificação no

amido, mas não alcançou a expansão obtida com o amido de mandioca modificado comercial. Sendo os volumes específicos obtidos pela análise, classificados como pequeno, segundo a classificação citada por Nunes e Cereda (1994).

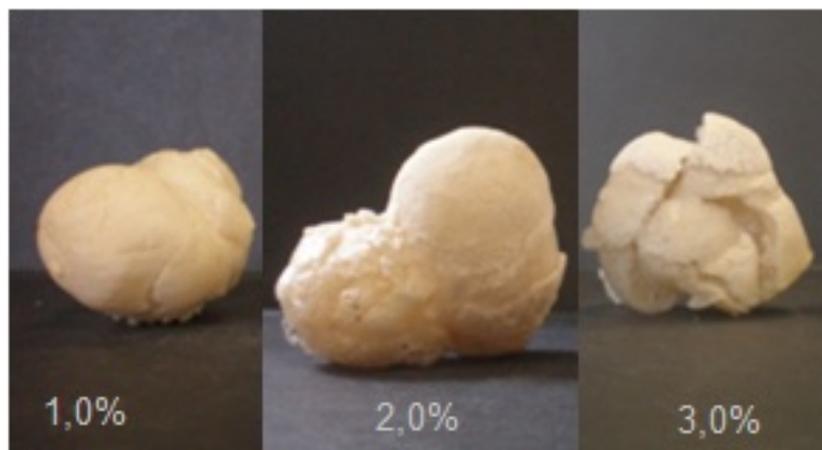


Figura 3. Corpos de prova dos tratamentos realizados com 1,0, 2,0 e 3,0% de ácido lático e exposição à UV durante 60 minutos.

Esses resultados demonstram que não ocorreu relação entre o teor de grupos carboxila e

a expansão do amido, diferente do que observado por Shirai (2007), que afirma ocorrer o aumento

do volume específico das amostras com o aumento dos grupos carboxila.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos não permitiram definir a melhor concentração e tempos a serem utilizados como padrão, devido a não haver diferença entre os tratamentos em relação as análises realizadas, porém pode-se afirmar que a modificação do amido de mandioca nativo com ácido láctico e exposição à radiação UV provoca alterações nas características avaliadas, quando comparadas ao amido de mandioca nativo.

5. REFERÊNCIAS

- CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade de fécula fermentada de mandioca (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, 1983.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas. In: **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3. p.333-354.
- GARCIA, A. C. D. B.; LEONEL, M. Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 29, n. 3, p. 629-634, maio/jun. 2005.
- KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch**, Weinheim v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.
- LEONEL, M.; GARCIA, A. C. B.; REIS, M. M. Caracterização físico-química e microscópica de amidos de batata-doce, biri, mandioca e taioba e propriedades de expansão após modificação fotoquímica. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 7, n. 2, p. 129-137, 2004.
- MACHADO, A. C. S. D. V.; DINIZ, I. P.; BIRCHAL, V. S.; RODRIGUES, G. Estudos de Métodos alternativos de Secagem de Polvilho Azedo. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**. Botucatu, v. 3, 2007. Disponível em: <http://www.cerat.unesp.br/revistarat/volume3.php>. Acesso em: mar. 2012.
- NUNES, O. L. G. S. **Avaliação de parâmetros relacionados à expansão de fécula de mandioca ácido-modificada e irradiada com ultravioleta**. 1999. 87f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 1999.
- NUNES, O. L. G. S.; CEREDA, M. P. Effect of drying processes on the development of expansion in cassava starch hydrolyzed by lactic acid. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA AND STARCH, 1994, Cali. **Abstracts...** Cali: CIAT, 1994. p. 110.
- PLATA-OVIEDO, M. S. V.; **Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas**. 1998. 114 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

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

SMITH, R. J. Characterization and analysis of starches, **Starch: Chemistry and Technology**, New York. v. 2. New York: Academic Press, p. 569-635, 1967.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K.. Effects of different UV irradiations on properties of cassava starch and biscuit expansion. **The Kasetsart Journal: Natural Science**, Bangkok, v. 37, n. 3, p. 334-344, set. 2003. Trimestral.

WURZBURG, O.B. Cross-linked starches. In: O. B. Wurzburg (Ed.), **Modified starches: Properties and uses**, p. 41-53. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.