

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA FÉCULA DE MANDIOCA*Rheological characterization of cassava starch*Ana Paula Cerino COUTINHO¹Cláudio CABELLO²**RESUMO**

Os amidos são muito utilizados nas indústrias alimentícias como matéria-prima em vários produtos, principalmente para conferir maior consistência aos alimentos. As principais fontes de amido comercial no mundo são o milho, a batata e a mandioca. Atualmente, o amido de mandioca é muito usado em produtos infantis e em pudins, mas há poucos estudos sobre a reologia de soluções de fécula de mandioca. Assim, este trabalho teve o objetivo de caracterizar reologicamente géis de fécula de mandioca a diferentes concentrações (6, 8 e 10%) e a diferentes temperaturas (40, 45, 50, 55 e 60°C). Os géis foram preparados com fécula de mandioca desengordurada e seca, água destilada e hidróxido de sódio; com agitação contínua a 55°C. As propriedades reológicas das soluções de fécula de mandioca foram obtidas com um viscosímetro de cilindros concêntricos, Brookfield LVDVII+. Os resultados analisados em função do ajuste do modelo da lei da potência mostraram que os géis comportaram-se como fluidos pseudoplásticos. O índice de consistência aumentou com o aumento da concentração dos géis e diminuiu com o aumento da temperatura. A energia de ativação foi determinada pela equação de Arrhenius.

Palavras-chave: pseudoplástico, temperatura, concentração.

SUMMARY

Starches are used as raw materials in many food industry products, mainly to add consistency. Worldwide, commercial starches come mainly from corn, potato, and cassava. Cassava starch is widely used in baby food products and puddings, but there is no published information available on the rheology of cassava starch solutions. This study evaluated the rheological properties of 6, 8, and 10% cassava starch gels at 40, 45, 50, 55, and 60°C. Cassava starch gels were prepared using dry non-fat cassava starch, distilled water, and sodium hydroxide; this solution was mixed and heated to 55°C. Rheological properties were measured using a Brookfield LVDVII+ concentric cylinder viscometer. The Power-law model gave a good description of shear stress, shear rate behavior, and how the gels

¹ Doutoranda do curso de Agronomia (Energia na Agricultura) - FCA/UNESP - Botucatu/SP. apcerino@fca.unesp.br

² Orientador Prof. Dr. CERAT/UNESP – Fazenda Experimental Lageado, Rua José Barbosa de Barros, 1780, CP: 237, Botucatu/SP CEP: 18610- 307 F. (14) 3815-9050. dircerat@fca.unesp.br

behaved at different concentrations. Consistency index increased with increasing concentration and decreased with increasing temperature. Activation energy was determined using the Arrhenius equation.

Keywords: shear thinning, temperature, concentration.

INTRODUÇÃO

O amido é o mais importante polissacarídeo com características e qualidades nutricionais de importância para a indústria alimentícia. Apresenta-se na forma de substância de reserva em plantas e é responsável por cerca de 70% - 80% das calorias consumidas pelo homem. Além disso, tem uma grande aplicação na indústria de alimentos principalmente como texturizante e gelatinizante (WHISTER & BEMILLER, 1997). A função espessante do amido resulta na expansão dos seus grânulos que ocorre na temperatura de gelatinização (SELF, et. al, 1990).

Os amidos comerciais são obtidos de grãos, como milho e trigo, e de tuberosas, como batata e mandioca. A fécula de mandioca tem sido amplamente utilizada para conferir aroma agradável, principalmente, em enchimento de massas e em produtos infantis (WHISTLER, et. al, 1984).

A fécula de mandioca contém aproximadamente 17% de amilose, o que proporciona a formação de um gel translúcido de alta viscosidade e com tendência moderada a retrogradação se comparado com outros tipos de amido (WHISTLER & BEMILLER, 1997).

Os géis de amido são fluidos não-newtonianos que podem exibir uma tensão de

cisalhamento inicial a baixas taxas de deformações (GIBOREAU, et. al, 1994 citado em RAO, et. al, 1997). Vários estudos em reologia têm observado que a maioria dos alimentos apresenta comportamento pseudoplástico; mas dispersões de amido gelatinizado além de apresentarem comportamento pseudoplástico também podem se comportar como um fluido dilatante, sendo que esse tipo de comportamento é de grande interesse nas indústrias de alimentos (RAO, et. al, 1997).

Soluções de fécula de mandioca, batata-doce e milho a concentração de 4% e em temperaturas de 10°C e 20°C apresentaram comportamento pseudoplástico. A tensão de cisalhamento da solução de fécula de mandioca foi maior que das outras duas soluções a uma mesma taxa de deformação. Então, a fécula de mandioca apresentou maior viscosidade que a batata-doce e o milho (CHEM & RAMASWAMY, 1999).

Amido de milho a concentração de 2,6% a 70°C apresentou aumento da viscosidade com o aumento da taxa de deformação, indicando comportamento dilatante. Esse tipo de comportamento também foi observado em amostras a 75°C e 80°C. Entretanto, as amostras a 85°C e a 90°C apresentaram comportamento pseudoplástico. Assim, soluções de amido de milho exibem comportamento dilatante e pseudoplástico dependendo da expansão dos grânulos de amido (RAO, et. al,

1997). Amidos gelatinizados, freqüentemente, exibem comportamento pseudoplástico e dilatante dependendo do grau de gelatinização (BAGLEY & CHRISTIANSON, 1982; OKECHUKWU & RAO, 1995).

Devido à influência do tipo de amido, concentração e estágio de gelatinização na consistência do produto, faz-se necessário o conhecimento dos parâmetros reológicas para o processamento dos alimentos (operações de mistura, bombeamento, aquecimento, resfriamento). As características de escoamento no bombeamento dos produtos alimentícios são dependentes da densidade e da viscosidade do fluido. No tratamento térmico o cálculo do tempo de residência de um alimento com particulados é complexo e a caracterização reológicas dos alimentos é necessária para a otimização desse processo (DAIL & STEFFE, 1990a,b; RAMASWAMY, et. al, 1995).

O conhecimento das características reológicas dos géis de amido fornece informações sobre a estrutura do gel e suas propriedades físicas e funcionais, além de ajudar no entendimento do mecanismo básico no processo de transferência de calor. Então, torna-se necessário investigar e estudar as propriedades reológicas dos diversos tipos de amido.

O objetivo desse trabalho foi estudar o efeito da concentração e da temperatura nas propriedades reológicas do gel de fécula de mandioca.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação da amostra

A fécula de mandioca utilizada foi fabricada pela Flor de Lotus – Candido Mota/SP e apresentava umidade de 12%.

As amostras de fécula de mandioca foram desengorduradas para que não houvesse interferência dos lipídios na análise reológica. Para a remoção dos lipídios utilizou-se um extrator Soxhlet completo, em cada condensador foram colocados um cartucho com a fécula e o éter de petróleo para a extração. O éter de petróleo circulou no condensador por 8 horas à 40°C.

Após a retirada dos lipídios, as féculas de mandioca foram colocadas em estufa à 35°C até atingir aproximadamente 15% de umidade e, em seguida transferidas para outra estufa a 105°C por 24 horas para a retirada da umidade restante.

O preparo do gel foi feito de acordo com a metodologia sugerida por KENNEDY, et. al, 1992; ROBERTS & CAMERON, 2002. O gel foi preparado utilizando-se a fécula de mandioca desengordurada e seca, água destilada para a suspensão do amido, e hidróxido de sódio a 1M para a solubilização dos grânulos de amido e o desnovelamento das cadeias de amiloses e amilopectinas que estavam originalmente na matriz dos grânulos, não afetando os tamanhos da cadeia. Essa solução, aquecida a 55°C, foi

agitada por 6 horas para que houvesse a homogeneização do hidróxido de sódio e da água destilada, e não ocorresse hidrólise nas cadeias de amilose e amilopectina. Após a agitação, o gel foi filtrado a vácuo para retirada de sujidades. A concentração dos géis foi obtida de acordo com as quantidades de água e hidróxido de sódio mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Preparo dos géis de fécula de mandioca.

Concentração (%)	Fécula de mandioca (g)	Água (ml)	NaOH 1M (ml)
6	24	225,14	150,86
8	32	166,90	201,10
10	40	108,60	251,40

A verificação da concentração do gel foi feita pela análise de quantidade de carbono presente no gel, obtida pelo analisador de carbono total, TOC.

No analisador de carbono orgânico total, os átomos de carbono orgânico presente na amostra são oxidados e transformados em CO₂. O gás (CO₂) é detectado por uma célula sensitiva que transfere esta informação a um software que integra a área formada no cromatograma pelo sinal (pico) correlacionando-o a uma área proveniente de um padrão conhecido em ppm de carbono. Os resultados obtidos em ppm de carbono orgânico das diluições correspondentes são correlacionadas com a concentração de amido presente em cada amostra pela equação (1).

$$\text{Concentração (\%)} = \frac{(\text{ppm C da amostra}) (\text{fator da diluição}) 2,25}{10000} \quad (1)$$

onde: 2,25 é o fator de conversão de carbono para amido.

Análise reológica

Para a determinação do comportamento reológico utilizou-se um viscosímetro de cilindros concêntricos, Brookfield LVDVII+. As características reológicas dos géis foram determinadas a 40, 45, 50, 55 e 60 °C. Para manter a temperatura das amostras utilizou-se um banho termostático e para cada temperatura fez-se 3 repetições utilizando-se uma nova amostra, para evitar possíveis efeitos de tempo.

Para a obtenção das medidas utilizou-se o sistema adaptador para pequenas amostras, SC4-31, que consiste de um recipiente cilíndrico com capacidade para 10 ml de amostra que é acoplado a uma jaqueta, com sensor de temperatura, por onde há circulação de água às temperaturas de ensaios. As leituras foram iniciadas quando as amostras atingiram a temperatura desejada.

Com os valores do torque, da rotação e das dimensões do adaptador o viscosímetro forneceu os valores da tensão de cisalhamento, da viscosidade e da taxa de deformação.

Os dados obtidos experimentalmente da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação foram ajustados estatisticamente segundo o modelo da lei da potência, expressa pela equação (2), para determinar o índice de consistência (K) e o índice de escoamento (n).

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s⁻¹), K é o índice de consistência (Pa.s) e n é o índice de escoamento.

Efeito da temperatura no índice de consistência

O efeito da temperatura no índice de consistência, K , foi calculado pela relação de Arrhenius, expressa pela equação (3) (HÄARRÖD, 1989 a,b,c; NURUL, et. al, 1999), e obtendo-se a energia de ativação, E_a e a constante A .

$$K = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (3)$$

onde T é temperatura (K); A é uma constante (Pa.s); $B = \frac{E_a}{R}$; E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,306 J/mol K).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores experimentais da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação foram ajustados pela regressão não-linear ao modelo da lei da potência. O modelo da lei da potência foi usado porque segundo Rao, 1999 esse modelo é empregado para caracterizar fluidos alimentícios com comportamentos pseudoplástico e dilatante e também para os estudos de processamento, aquecimento e resfriamento de alimentos devido a sua aplicabilidade para valores de taxa de deformação de até 10^4 s^{-1} , que podem ser obtidos em muitos viscosímetros comerciais.

Os parâmetros reológicos (Ken) foram

analisados pelos seguintes parâmetros estatísticos: o coeficiente de determinação (R^2), que mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão e o qui-quadrado (χ^2), que expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente. As curvas da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação estão nas Figuras 1, 2 e 3. Os pontos representam os valores reais do reograma, enquanto que as linhas contínuas são os resultados da curva de ajuste.

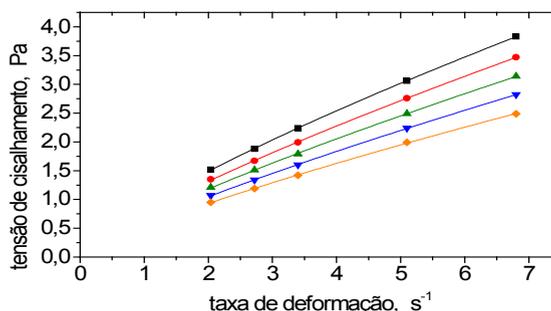


Figura 1. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação descrita pelo modelo da lei da potência para o gel de mandioca a 6%. ■ 40°C; ● 45°C; ▲ 50°C; ▼ 55°C; ◆ 60°C.

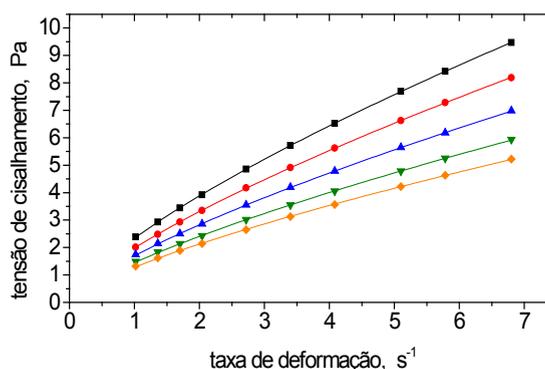


Figura 2. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação descrita pelo modelo da lei da potência para gel de mandioca a 8%. ■ 40°C; ● 45°C; ▲ 50°C; ▼ 55°C; ◆ 60°C.

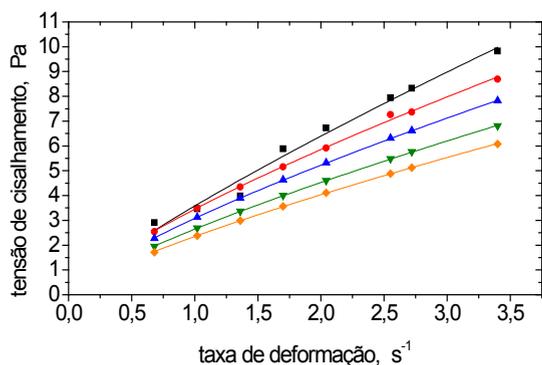


Figura 3. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação descrita pelo modelo da lei da potência para gel de mandioca a 10%. ■ 40°C; ● 45°C; ▲ 50°C; ▼ 55°C; ◆ 60°C.

De acordo com as Figuras 1, 2 e 3 a tensão de cisalhamento aumentou com o aumento da taxa de deformação para todas as concentrações (6, 8 e 10%) dos géis de fécula de mandioca, indicando um comportamento pseudoplástico.

A Tabela 2 mostra os parâmetros do modelo da lei da potência e os parâmetros de controle de ajuste, para os géis de fécula de mandioca a 6, 8 e 10% e a 40, 45, 50, 55 e 60°C.

Tabela 2. Parâmetros do modelo da lei da potência ($\tau = K(\dot{\gamma})^n$).

Temp. (°C)	Índice de escoamento n	Índice de consistência K (Pa.s)	Erro n	Erro K (Pa.s)	χ^2	R ²
Gel 6%						
40	0,772	0,871	0,00319	0,00449	0,00005	0,99995
45	0,793	0,758	0,00573	0,00704	0,00014	0,99986
50	0,798	0,678	0,00554	0,00609	0,0001	0,99987
55	0,810	0,596	0,00441	0,00428	0,00005	0,99992
60	0,805	0,533	0,00597	0,00517	0,00008	0,99985
Gel 8%						
40	0,729	2,340	0,0015	0,00418	0,0001	0,99999
45	0,741	1,980	0,00114	0,00352	0,00007	0,99999
50	0,737	1,697	0,00186	0,00493	0,00014	0,99996
55	0,735	1,444	0,00282	0,00636	0,00023	0,99991
60	0,733	1,279	0,00296	0,00589	0,0002	0,9999
Gel 10%						
40	0,837	3,581	0,05188	0,17474	0,1224	0,98341
45	0,763	3,451	0,01538	0,04921	0,00944	0,99818
50	0,764	3,078	0,00288	0,00822	0,00026	0,99994
55	0,776	2,644	0,00318	0,00782	0,00024	0,99992
60	0,779	2,349	0,00404	0,00882	0,00031	0,99988

Os parâmetros de controle dos ajustes χ^2 e R^2 estiveram próximos ao valor zero e um respectivamente mostrando um bom ajuste do modelo da lei da potência.

Pela Tabela 2 pode-se observar que o índice de escoamento, n , é menor que 1 em todas as concentrações, estando numa faixa de 0,729 a 0,837, caracterizando o comportamento pseudoplástico dos géis. Os valores do índice de consistência, K , diminuem com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da concentração de fécula.

O índice de escoamento, n , aumentou com a elevação da temperatura para as concentrações de 6 e 10 %. Para o gel a 8 % não foi observado o mesmo comportamento. Pela análise feita por LAGARRIGUE & ALVAREZ, 2001 a dependência do índice de escoamento, n , com a concentração e a temperatura nem sempre é evidente. HÄARRÖD, 1989 a,b,c; BHATTACHARYA & BHATTACHARYA, 1996 sugerem que n diminui com o aumento da concentração e aumenta com o aumento da temperatura. Análises feitas por CHEN & RAMASWAMY, 1999 em soluções de fécula de mandioca a 2, 3, 4, 5 e 6% e a temperaturas de 20, 35, 50, 60 e 80°C concluíram que n diminuem com o aumento da concentração e os valores de n aumentam com o aumento da temperatura.

Durante o processamento e estocagem de alimentos há uma grande variação de temperatura acarretando variações nas propriedades reológicas. O efeito da temperatura no índice de consistência, K , dos géis de fécula de mandioca a diferentes concentrações pode

ser visto na Figura 4, observando que o índice de consistência diminuiu com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração de fécula.

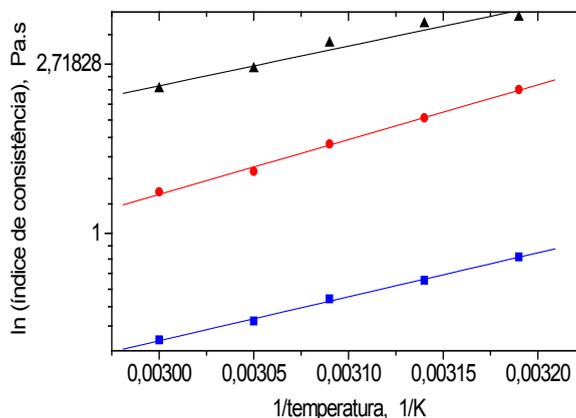


Figura 4. Índice de consistência em função da temperatura para géis de mandioca a 6%, 8% e 10%.

- gel 6%; ● gel 8%; ▲ gel 10%.
- $\ln k = -8,428 + 2598,050 (1/T)$;
- $\ln k = -9,483 + 3237,964 (1/T)$;
- $\ln k = -6,165 + 2345,712 (1/T)$.

Pela regressão linear entre $\ln(K)$ em função de $1/T$ obteve-se E_a/R pelo coeficiente angular da reta e a constante A pela interceptação da reta no eixo. Os valores da energia de ativação, E_a e da constante A , estão na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos pela modelagem do índice de consistência em função da temperatura do gel de fécula de mandioca.

Conc. (%)	Constante de Arrhenius A (Pa.s)	Energia de ativação E_a (kJ/mol)	R^2
6	0,00022	21,58	0,99871
8	0,000076	26,89	0,99799
10	0,0021	19,48	0,978

De acordo com a Tabela 3 os valores da Energia de ativação não apresentaram uma linearidade em relação à concentração. Observou-se que na concentração de 8% houve um aumento da Energia de ativação, entretanto no gel a 10% esse valor diminuiu. Esse comportamento também foi observado por Kaur e Aamarpali (2002) quando pesquisaram o efeito da temperatura em quatro diferentes níveis (0,3; 0,6; 1,3 e 1,9%) de amido em xaropes e notaram que a Energia de ativação diminuiu na concentração de 0,6%, aumentou a 1,3% e voltou a diminuir a 1,9%, concluindo que a Energia de ativação tende a diminuir com a adição de amido.

CONCLUSÕES

Os géis de fécula de mandioca exibiram comportamento pseudoplástico e a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação foi obtida pela lei da potência. O índice de consistência, K , aumentou com a concentração e diminuiu com a temperatura. O índice de escoamento, n , aumentou com o aumento da temperatura para os géis a 6 e 10 % entretanto o mesmo comportamento não ocorreu para o gel a 8 %. Os valores da Energia de ativação não apresentaram uma linearidade.

REFERÊNCIAS

- BAGLEY, E. B.; CHRISTIANSON, D. D. Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity – effect of cooking time, temperature and concentration. **Journal of Food Texture**, v. 13. p. 115-126, 1982.
- BHATTACHARYA, S. e BHATTACHARYA, S. Rheology of cooked debranned maize flour suspension. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 97-105, 1996.
- CHEN, C. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheology of tapioca starch. **Food Research Internacional**, v. 32, p. 319-325, 1999.
- DAIL, R. V. e STEFFE, J. F. Rheological characterization of cross-linked waxy maize starch solutions under low acid aseptic processing conditions using tube viscometry techniques. **Journal of Food Science**, v. 55, p.1660-1665, 1990a.
- DAIL, R. V. e STEFFE, J. F. Dilatancy in starch solutions under low acid aseptic processing conditions. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 1764-1765, 1990b.
- HÄARRÖD, M. Modelling of flow properties of starch pastes prepared by different procedures. **Journal of Food Process Engineering**. v. 11, p. 257-275, 1989a.
- HÄARRÖD, M. Apparent concentration: a method to predict the flow properties of viscous foods for process applications. **Journal of Food Process Engineering**, v. 11, p. 277-296, 1989b.
- HÄARRÖD, M. Time-dependence flow behavior of starch pastes, with food process applications. **Journal of Food Process Engineering**. v. 11, p. 297-309, 1989c.
- KAUR, S.; AAMARPALI, R. S. S. K. Effect of starch on the rheology of molasses. **Journal of**

Food Process Engineering, v. 55, p. 319-322, 2002.

KENNEDY, J. F.; RIVERA, Z. S.; LLOYD, L. L. Fractionation of starch amylopectin and amylose by high performance gel filtration chromatography. **Starch/Starke**, v. 44, p. 53-55, 1992.

LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G. The rheology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 189-202, 2001.

NURUL, M. I.; AZEMI, B. M. N. M. & MANAN, D. M. A. Rheological behaviour of sago (Metroxylon sago) starch paste. **Food Chemistry**, v. 64, p. 501-505, 1999.

OKECHUKWU, P. E.; RAO, M. A.. Influence of granule size on viscosity of cornstarch suspension. **Journal of Texture Studies**, v. 26, p. 501-516, 1995.

RAMASWAMY, H. S.; ABDELRAHIN, K. A.; SIMPSON, B. K. & SMITH, J. B. Residence time distribution (RTD) in aseptic processing of particulate foods: a review. **Food Research International**, v. 28, p. 291-310, 1995.

RAO, M. A **Rheology of fluid and semisolid food: principles and applications**. Aspen Publishers, Inc., 1999. 433 p. ISBN 0- starch dispersions in excess water: role of starch 8342-1264-1.

RAO, M. A.; OKECHUKWU, P. M. S.; OLIVEIRA, J. C. Rheological behavior of heated granule. **Carbohydrate polymers**, v. 33, p. 273-283, 1997.

ROBERTS, S. A. & CAMERON, R. E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation. **Carbohydrate polymers**, v. 50, p. 133-143, 2002.

SELF, K. P.; WILKIN, T. J.; MORLEY, M. J.; BAILEY, C. Rheological and heat transfer characteristic of starch water suspensions during cooking. **Journal of Food Engineering**, v. 11, p. 291-316. 1990.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch: chemistry and technology**. Academic Press, Inc. 1984.

WHISTER, R. L.; BEMILLER, J. N. Starch. In: **Carbohydrates Chemistry for Food scientist**. St. Paul, Minnesota, Eagan Press, p. 117-123. 1997.