



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

HUGO ANTONIO LIMA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE
TECNOLÓGICA DO APROVEITAMENTO DA
MANDIOCABA**

**BELÉM
2010**

HUGO ANTONIO LIMA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE
TECNOLÓGICA DO APROVEITAMENTO DA
MANDIOCABA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

CO-ORIENTADOR:

Prof^ª. Dra. Alessandra Santos Lopes

BELÉM
2010

HUGO ANTONIO LIMA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE TECNOLÓGICA
DO APROVEITAMENTO DA MANDIOCABA**

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Rosinelson da Silva Pena
(Universidade Federal do Pará – ORIENTADOR)

Dra. Alessandra Santos Lopes
(Universidade Federal do Pará – CO-ORIENTADOR)

Dra. Lúcia de Fátima H. Lourenço
(Universidade Federal do Pará – Membro)

Dra. Rafaella de Andrade Mattietto
(Embrapa Amazônia Oriental/CPATU – Membro)

BELÉM
2010

À minha família, **Carlos,**
Selma, Thaís e João Victor
e ao meu amor **Ádria**, com muito
carinho, dedico mais essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sua imensa sabedoria e bondade, cujos desígnios me levaram à execução deste trabalho.

Aos meus pais pelo apoio, cuidados e amor incondicional.

À minha irmã Thaís pelas conversas e ajudas no laboratório e ao meu irmão João Victor pelas brincadeiras e compreensão.

À Ádria pela companhia, ajuda e incentivo, em todos os momentos.

Aos meus orientadores Prof. Rosinelson e Prof^a. Alessandra, que aceitaram o desafio de me orientar. E, principalmente, pelo exemplo de profissionalismo que me guiará tanto na vida profissional quanto pessoal.

À Taiana (Rosi) pela amizade e grande ajuda durante um ano cheio de análises.

Aos Marildos (Prof^a. Marilda e Prof. Marildo) pelo incentivo, sem o qual tantas conquistas não seriam possíveis.

Aos amigos, principalmente Paulinha, Luízinha, Lícia, Wellington, Telma, Helô, Carol, Marco e Bárbara e aos técnicos Saulo, Socorro (Help), Mário, pela ajuda nos trabalhos de laboratório e pelos conhecimentos que me foram passados.

A todos os professores da UEPA e da UFPA, pelos conhecimentos transmitidos, sem os quais eu não seria capaz de concluir este trabalho.

À EMBRAPA Amazônia Oriental, principalmente à Dra. Rafaella e Sra. Solange pela ajuda e orientação desde a graduação até os dias de hoje, ao Dr. Tomé pelas amostras cedidas e à Dra. Fernanda e o Sr. Edson pela ajuda na coleta do material.

Aos Professores Emmerson, Lamarão, Roberto e Vânia pela ajuda na caracterização da fécula.

À UFPA, ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e à CAPES, pelo suporte estrutural e financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigado.

“Viva alegre durante todos
os anos da sua vida. (...)”
Ec. 11. 8

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE TECNOLÓGICA DO APROVEITAMENTO DA MANDIOCABA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma das principais culturas do Brasil, mas ocupa uma posição de pouco destaque na economia nacional devido ao baixo índice de verticalização da cadeia produtiva. Desta forma o uso de variedades com compostos de maior valor agregado (como açúcares livres) pode ser utilizado como alternativa para o fortalecimento da agroindústria regional. Os objetivos do trabalho foram realizar a caracterização física e físico-química de três acessos de mandiocaba (São Francisco Bag 3, Manicueira 62 e Castanhal Iracema) e avaliar a viabilidade tecnológica do aproveitamento das mesmas na obtenção de xarope e fécula, por técnicas acessíveis ao pequeno produtor. Os três acessos apresentaram teores de açúcares ($\geq 128,36 \text{ g.planta}^{-1}$ de redutores e $\geq 135,63 \text{ g.planta}^{-1}$ de totais) superiores aos dados da literatura para mandioca, tornando viável seu uso na produção de xarope, principalmente do acesso São Francisco Bag 3 (289,87 e 348,43 g.planta^{-1}). O acesso Manicueira 62 apresentou maior teor de amido (219,12 g.planta^{-1}) entre os acessos estudados, sendo o mais adequado para a produção de fécula. Os três acessos apresentaram altos teores de cianeto total ($\geq 195,49 \text{ mg.kg}^{-1}$), indicando a necessidade de processamento das raízes antes do consumo. O xarope obtido pela concentração da manipueira (líquido obtido da mandiocaba após a filtração) apresentou altos teores de açúcares ($> 72 \%$), comportamento Newtoniano e energia de ativação ($\geq 69,65 \text{ kJ.gmol}^{-1}$) próximo ao encontrado na literatura para mel. A fécula obtida enquadrou-se à legislação brasileira e de acordo com esta pode ser classificada como do tipo 1. Os grânulos de amido da fécula apresentaram propriedades térmicas e morfológicas similares às encontradas na literatura para mandioca. As isotermas de adsorção e dessorção da fécula da mandiocada apresentaram comportamento do tipo II e apresentaram histerese do tipo E (H2). O valor da monocamada para a dessorção foi de $8,74 \text{ gH}_2\text{O.100g}^{-1} \text{ b.s.}$ e o modelo de GAB mostrou-se altamente eficiente na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade do produto estudado.

Palavras-chave: mandiocaba, xarope, fécula, isoterma de sorção

ABSTRACT

CARACTERIZATION AND STUDY OF TECHNOLOGICAL VIABILITY OF THE MANDIOCABA UTILIZATION

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is an important crop in Brazil, but occupies a position of low prominence in the national economy due to the low level of verticalization on productive chain, so the use of varieties with higher added value compounds (such as free sugars) can be used as alternative to the strengthening of regional agro-industry. The objectives of the work were to characterize physical and physicochemical three landraces of mandiocaba (São Francisco Bag 3, Manicueira 62 and Castanhal Iracema) and evaluate the technological viability of their utilization in the syrup and starch obtaining, by techniques available to the small producer. The three landraces showed levels of sugars (≥ 128.36 g.plant⁻¹ of reducing and ≥ 135.63 g.plant⁻¹ total) higher than literature data for cassava, making viable their use in the syrup production, mainly to the São Francisco Bag 3 landrace (289.87 e 348.43 g.plant⁻¹). The Manicueira 62 landrace had the higher starch content (219.12 g.plant⁻¹) among the studied landraces, being the most suitable for the starch production. The three landraces showed high levels of total cyanide (≥ 195.49 mg.kg⁻¹) indicating the need of the processing of the roots before consumption. The syrup obtained by concentrating the cassava wastewater (liquid obtained from mandiocaba after filtration) showed high levels of sugars (> 72 %), Newtonian behavior and activation energy (≥ 69.65 kJ.gmol⁻¹) near to those found in the literature for honey. The starch obtained fitted into the Brazilian legislation requirements, and can be classified as type 1. The starch granules showed thermal and morphological properties similar to those found in the literature for cassava. The adsorption and desorption isotherms of cassava starch showed type II (sigmoid) behavior and hysteresis type E (H2). The monolayer moisture during desorption was 8.74 gH₂O.100g⁻¹ d.b. and the GAB model was highly efficient in the prediction of adsorption and desorption isotherms of the product.

Keywords: mandiocaba, syrup, starch, sorption isotherm

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cinco maiores fontes de amido do mundo em 2008.	18
Figura 2 – Evolução da produção mundial de mandioca entre 1968-2008.....	19
Figura 3 – Cinco maiores produtores mundiais de mandioca em 2008.....	19
Figura 4 – Estados com maior produção de mandioca em 2008, no Brasil.....	20
Figura 5 – Evolução da produção nacional de mandioca entre 1968-2008.....	21
Figura 6 – Municípios com maior produção de mandioca em 2008, no estado do Pará.....	22
Figura 7 – Reprodução vegetativa da mandioca.	23
Figura 8 – Estrutura da glicose na forma de α -D-glucopiranosil.....	30
Figura 9 – Estrutura da galactose na forma de β -D-galactopiranosil.	31
Figura 10 – Estrutura da arabinose na forma de α -L-arabinopiranosil.	31
Figura 11 – Estrutura da sacarose (α -D-glucopiranosil – β -D-frutofuranosídeo).	32
Figura 12 – Amido de milho sob (a) luz polarizada e (b) convencional.	34
Figura 13 – Ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$	35
Figura 14 – Conformação helicoidal da amilose.....	36
Figura 15 – Representação esquemática da amilopectina.....	36
Figura 16 – (a) Ramificação em dupla hélice e (b) regiões cristalinas e amorfas da amilopectina.	37
Figura 17 – Calorimetria diferencial de varredura e difração de raio-X de amido de trigo durante o aquecimento.....	38
Figura 18 – Xarope de mandiocabá concentrado a (a) 100°C e (b) a 65°C.....	40
Figura 19 – Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2008.....	42
Figura 20 – Etapas do processo de obtenção da fécula.....	44
Figura 21 – Fluxograma de processamento da mandiocabá.....	49
Figura 22 – Efeito da temperatura na densidade do xarope de mandiocabá.	61
Figura 23 – Relação ente taxa de deformação e tensão de cisalhamento para o xarope de mandiocabá, em diferentes temperaturas.	62
Figura 24 – Efeito da temperatura na viscosidade do xarope de mandiocabá.	63
Figura 25 – Efeito da temperatura no índice de consistência do xarope de mandiocabá.....	64
Figura 26 – Curvas de TG e ATD da fécula de mandiocabá.	66
Figura 27 – Calorimetria diferencial de varredura da fécula de mandiocabá.....	67

Figura 28 – Microscopia Eletrônica de varredura do amido de mandiocaba, com ampliação de 200x (A); 500x (B); 1000x (C) e 5000x (D).....	68
Figura 29 – Microscopia óptica do amido de mandiocaba sob luz polarizada (A e C) e luz convencional (B e D) utilizando as lentes de 20x (A e B) e 50x (C e D.	69
Figura 30 – Isotermas de adsorção e dessorção da a fécula de mandiocaba a 25°C.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da raiz de mandioca e mandiocaba de diferentes procedências.....	27
Tabela 2 – Teor de glicose e sacarose de três acessos de mandiocaba (CAS36.0, 1 e 3) e uma de mandioca (IAC 12-829), em mg/g de matéria seca.	27
Tabela 3 – Composição de açúcares da fração solúvel da raiz de mandioca (IAC 12-829) e mandiocaba (CAS36.1) (% mol/mol da fração).	28
Tabela 4 – Poder edulcorante relativo (PE) de diversos açúcares (% p/p).....	29
Tabela 5 – Limites de tolerância para os produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca.....	43
Tabela 6 – Modelos utilizados na predição do comportamento reológico do xarope.	51
Tabela 7 – Modelos utilizados na predição das isotermas de sorção da fécula.....	54
Tabela 8 – Rendimento médio da raiz de mandiocaba por acesso.	55
Tabela 9 – Composição centesimal das raízes de mandiocaba.	55
Tabela 10 – Propriedades físicas e físico-químicas das raízes.	57
Tabela 11 – Propriedades físicas e físico-químicas do xarope de mandiocaba.....	59
Tabela 12 – Parâmetros da equação de predição da densidade em função da temperatura.....	61
Tabela 13 – Parâmetros reológicos e estatísticos para o xarope de mandiocaba. ...	62
Tabela 14 – Parâmetros de Arrhenius e coeficiente de determinação para o xarope de mandiocaba.....	63
Tabela 15 – Propriedades físicas e físico-químicas da fécula de mandiocaba.	65
Tabela 16 – Perdas de massa e intervalos de temperatura de desidratação e degradações da fécula de mandiocaba.....	66
Tabela 17 – Parâmetros de gelatinização da fécula de mandiocaba.....	67
Tabela 18 – Tamanho dos grânulos de amido da fécula de mandiocaba.....	69
Tabela 19 – Parâmetros da equação de BET linearizada para a dessorção da fécula de mandiocaba a 25°C.....	71
Tabela 20 – Parâmetros dos ajustes dos modelos aos dados de adsorção e dessorção da fécula de mandiocaba a 25°C.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	GERAIS.....	16
2.2	ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	A MANDIOCA.....	17
3.1.1	A raiz da Mandioca	17
3.1.1.1	No Mundo	18
3.1.1.2	No Brasil	20
3.1.1.3	No Pará.....	21
3.1.2	Variabilidade genética	22
3.1.3	Classificação da mandioca	23
3.1.3.1	Mandioca brava (amarga).....	24
3.1.3.2	Mandioca mansa (doce).....	24
3.2	A MANDIOCABA.....	25
3.3	CARBOIDRATOS.....	28
3.3.1	Glicose	29
3.3.2	Galactose	30
3.3.3	Arabinose	31
3.3.4	Sacarose	31
3.3.5	Amido	32
3.3.5.1	Morfologia do grânulo de amido.....	34
3.3.5.2	Amilose	35
3.3.5.3	Amilopectina	36
3.3.5.4	Gelatinização	37
3.4	XAROPES	39
3.4.1	Obtenção de xarope	39
3.4.2	Concentração dos xaropes	40
3.5	FÉCULA DE MANDIOCA	41
3.5.1	Legislação	42
3.5.2	Processo de obtenção de fécula	43
3.5.2.1	Descascamento/lavagem.....	44

3.5.2.2	Seleção	44
3.5.2.3	Trituração das raízes	45
3.5.2.4	Separação da fécula	45
3.5.2.5	Purificação	45
3.5.2.6	Secagem	46
3.5.2.7	Acondicionamento	46
4	MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1	MATERIAIS	47
4.2	MÉTODOS	47
4.2.1	Rendimento de raiz por planta	47
4.2.2	Composição centesimal das raízes	47
4.2.3	Propriedades físicas e físico-químicas das raízes	48
4.2.4	Obtenção do xarope e da fécula da mandioca	48
4.2.5	Caracterização física e físico-química do xarope	50
4.2.6	Comportamento reológico do xarope	50
4.2.7	Caracterização física e físico-química da fécula	51
4.2.8	Análise térmica da fécula	52
4.2.8.1	Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (TG)	52
4.2.8.2	Temperatura de gelatinização	52
4.2.9	Microscopia dos grânulos de amido	53
4.2.9.1	Microscopia eletrônica de varredura	53
4.2.9.2	Microscopia ótica	53
4.2.10	Avaliação do comportamento higroscópico da fécula	53
4.2.11	Análises Estatísticas	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	RENDIMENTO DE RAIZ POR PLANTA	55
5.2	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS RAÍZES	55
5.3	PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS RAÍZES	57
5.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DO XAROPE	59
5.5	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO XAROPE	61
5.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FÉCULA	64
5.7	ANÁLISE TÉRMICA DA FÉCULA	66
5.8	MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO	68
5.9	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DA FÉCULA	70

6	CONCLUSÕES	74
7	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do mundo (FAO, 2010). A cultura da mandioca é de grande importância para o estado do Pará, que se destaca com maior produtor nacional (IBGE, 2010), contudo essa cultura ocupa uma posição de pouco destaque na economia nacional devido ao baixo índice de verticalização da cadeia produtiva brasileira (CEREDA; VILPOUX, 2003).

O Brasil é o possível local de origem e principal centro de diversificação do gênero *Manihot* (ALBUQUERQUE, 1969; HILOCKS; THRESH; BELLOTI, 2001), existindo grande variabilidade genética, principalmente variedades locais, restritas a poucos agricultores. Essas variedades são conhecidas como acessos ou “*landraces*” (FUKUDA; IGLESIAS; SILVA, 2003).

Parte dessa variabilidade é preservada em bancos de germoplasma ao redor do mundo (FUCCILLO; SEARS; STAPLETON, 1997). O maior banco de germoplasma brasileiro pertence à EMBRAPA e encontra-se em Cruz das Almas – Bahia, e possui cerca de 1700 acessos (FUKUDA; SILVA; PORTO, 1997).

Existem vários trabalhos de melhoramento genético visando o aumento da produtividade e maior resistência a pragas, porém poucos são relacionados à produção de raízes com compostos de maior valor agregado (TAYLOR et al., 2004; MOTA, 2006).

Neste cenário pode-se destacar um grupo de variedades que ocorre naturalmente na Região Amazônica, conhecido como mandiocabas, que diferem das demais variedades de mandioca por apresentar alto teor de açúcares livres e um amido altamente ramificado estruturalmente similar ao glicogênio (CARVALHO et al., 2004).

As possíveis utilizações alimentícias da mandiocaba são: a produção de concentrado rico em glicose e a fécula com “amido naturalmente modificado” (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008; CARVALHO et al., 2004). A mandiocaba apresenta, ainda, grande potencial para a produção de etanol com rendimento por hectare superior ao da cana-de-açúcar (CARVALHO, 2008). Assim, a

mandiocaba pode ser vislumbrada como uma alternativa de verticalização na cadeia produtiva da mandioca.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Visando contribuir com o fortalecimento da agroindústria regional esta pesquisa propõe realizar a caracterização completa de três variedades de mandioca, bem como estudar a viabilidade tecnológica de seu aproveitamento na obtenção de produtos primários extraídos desta raiz (xarope e fécula), preferencialmente por técnicas acessíveis ao pequeno produtor. Esse trabalho também visa comprovar se as variedades estudadas apresentam diferenças quimicamente significativas.

2.2 ESPECÍFICOS

- Verificar o rendimento de raiz em kg.planta^{-1} e kg.ha^{-1} para os acessos São Francisco Bag 3, Manicueira 62 e Castanhal Iracema;
- Caracterizar física e físico-quimicamente da mandioca;
- Determinar a composição centesimal e as propriedades físico-químicas dos 3 acessos;
- Selecionar, a partir da composição centesimal e da análise de rendimento o acesso com maior potencial para a produção de xarope e de fécula;
- Avaliar a viabilidade de obtenção de xarope e fécula a partir da mandioca;
- Determinar a composição físico-química do xarope;
- Avaliar as propriedades reológicas do xarope;
- Determinar a composição físico-química da fécula;
- Avaliar as propriedades térmicas da fécula e a morfologia do grânulo de amido produzido;
- Avaliar as propriedades higroscópicas da fécula a 25°C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A MANDIOCA

A mandioca, também conhecida como macaxeira, tapioca, cassava, manioc ou yuca é uma planta da ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero *Manihot*. Existem cerca de 100 espécies do gênero *Manihot*, contudo a única cultivada em escala comercial é a espécie *Manihot esculenta* Crantz (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002; EMBRAPA, 2008).

Existem várias teorias a respeito da origem da mandioca, contudo a mais aceita é a de que ela seja originária do Brasil e então difundida para outros países. Os outros possíveis locais de origem são o México e América Central, porém é consenso que o Brasil é o principal centro de diversificação do gênero (ALBUQUERQUE, 1969; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002; SOUZA, 2005).

A mandioca é um arbusto que apresenta ramificações bem características em dicotomia e tricotomia, com altura média variando entre 1 e 4 metros (ALBUQUERQUE, 1969; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002). O rendimento de raiz é variável, de acordo com a cultivar e as condições de plantio, sendo, em média, de 12 toneladas/hectare/ano, mas pode chegar a 70 toneladas (ROBINSON, 2004; FAO, 2010).

3.1.1 A raiz da Mandioca

A raiz é o principal órgão de armazenamento da planta. Durante seu crescimento várias raízes fibrosas são geradas. Por volta do 2º mês algumas raízes (entre 3 e 10, podendo chegar a 20, em casos excepcionais) engrossam, sofrendo uma diferenciação maior das células do xilema, para o acúmulo dos grânulos de amido e passam ter função de armazenamento. Após esta transformação a capacidade de absorção de água da raiz cai consideravelmente (FENIMAN, 2004; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002). O acúmulo de amido passa a ser mais intenso após o 5º mês, na fase de repouso, onde o crescimento da planta é menos acentuado (CEREDA, 2002).

Estas raízes podem ser cilíndricas, cônicas, fusiformes, cilindro-cônicas ou globulosas, podendo ainda ocorrer raízes tortuosas, estranguladoras e

ramificações laterais. Esta variação pode ser atribuída a características genéticas do clone e do ambiente, que em solos férteis pode chegar até um metro de comprimento (CARVALHO; CABRAL; CAMPOS, 2000).

A raiz da mandioca é rica em amido, contudo anatomicamente não é uma raiz tuberosa e sim uma raiz verdadeira, pois não pode ser utilizada para propagação vegetativa (ALBUQUERQUE, 1969; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002). A raiz madura é dividida em três diferentes tecidos: periderme, casca (ou córtex) e o parênquima. O parênquima corresponde a 85% do peso total da raiz e é onde se encontram as células de armazenamento de amido. A casca e a periderme correspondem a 11-20% e 3% do peso total, respectivamente (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

3.1.1.1 No Mundo

De acordo com a FAO (2010), a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é a 5ª fonte de amido mais produzida no mundo, com produção anual estimada em 228 milhões de toneladas, ficando atrás apenas do milho, arroz, trigo e batata (Figura 1). Porém, nos últimos 40 anos a produção mundial de mandioca esteve em franca ascensão (Figura 2), o que se deve ao aumento tanto da área plantada, quanto da produtividade.

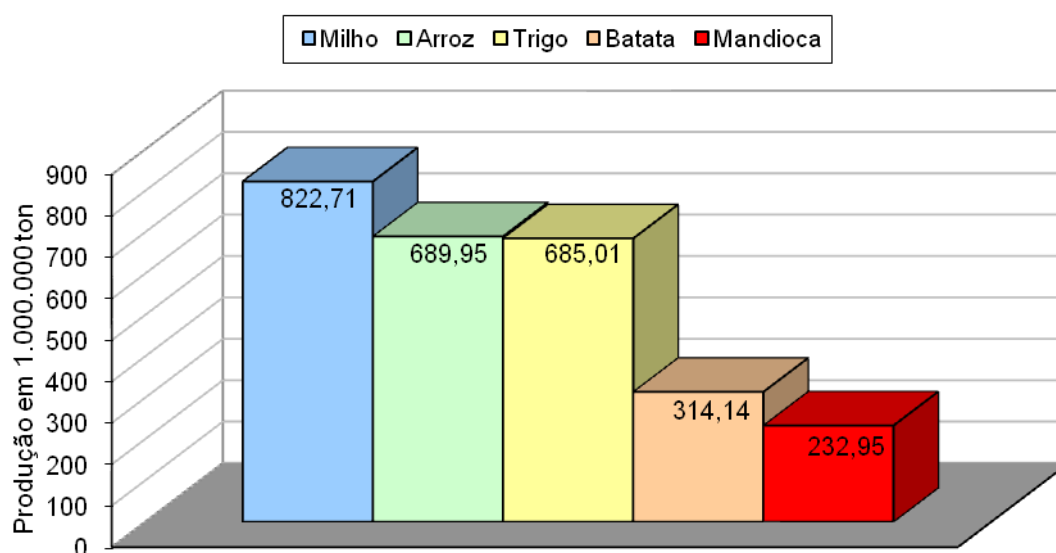


Figura 1 – Cinco maiores fontes de amido do mundo em 2008.

Fonte: Adaptado de FAO, 2010.

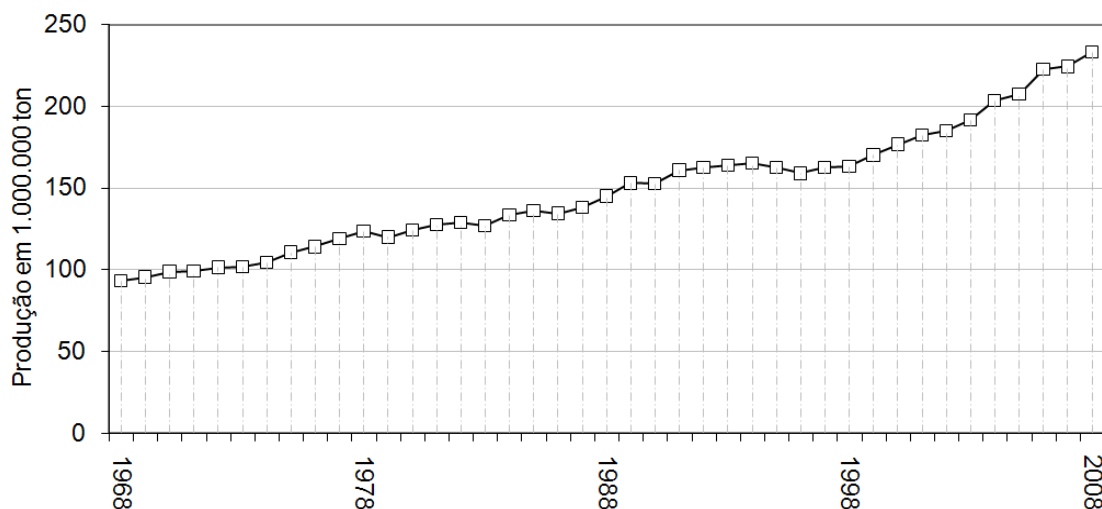


Figura 2 – Evolução da produção mundial de mandioca entre 1968-2008.

Fonte: Adaptado de FAO, 2010.

A produção de mandioca concentra-se, principalmente, em países em desenvolvimento ou de terceiro mundo (Figura 3), pois é considerada uma cultura de subsistência e sem valor comercial a nível mundial (EL-DASH; MAZZARI; GERMANI, 1994); contudo é uma cultura de grande importância nos trópicos, uma vez que é a principal fonte energética para mais de 800 milhões de pessoas (NASSAR, 2006).

O maior produtor mundial de raiz de mandioca é a Nigéria, o Brasil é o terceiro no ranking e produz cerca de 11% do total mundial (FAO, 2010).

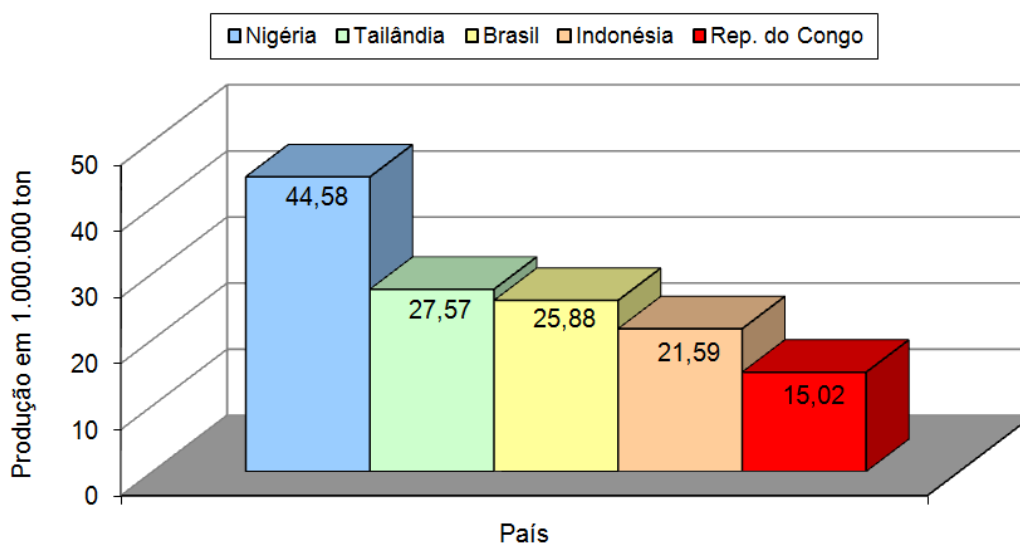


Figura 3 – Cinco maiores produtores mundiais de mandioca em 2008.

Fonte: Adaptado de FAO, 2010.

3.1.1.2 No Brasil

A produção nacional de mandioca é de 25,88 milhões de toneladas e se concentra principalmente em três estados que somam 50% de toda essa produção (Figura 4) (FAO, 2010; IBGE, 2010).

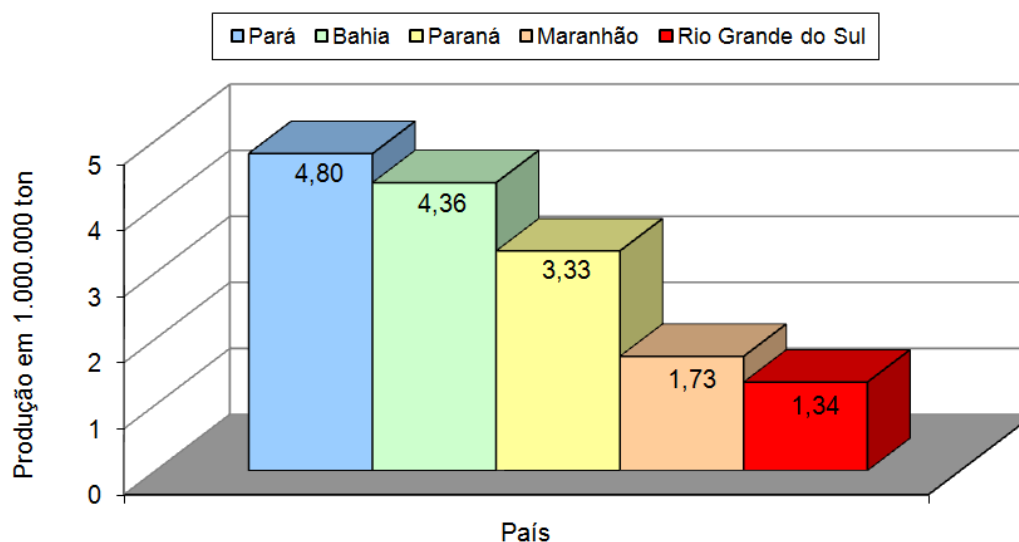


Figura 4 – Estados com maior produção de mandioca em 2008, no Brasil.

Fonte: Adaptado de IBGE, 2010.

O auge da produção de mandioca no Brasil ocorreu no final da década de 60, com produção superior a 30 milhões de toneladas e decaiu nos anos seguintes (Figura 5), devido à diminuição do uso de “raspas de mandioca” incorporadas às farinhas panificáveis e menor consumo como ração animal (CHISTÉ, 2006). Contudo, desde 1996 ocorreu um aumento na produção nacional, fato justificado pelo aumento da área plantada e, principalmente, devido ao aumento da produtividade. Atualmente, a cultura da mandioca no Brasil ocupa aproximadamente 2 milhões de hectares (FAO, 2010; IBGE, 2010).

A média de produtividade nacional de mandioca é de 14 toneladas por hectare, superior à média mundial, que é de 12 toneladas; contudo o Brasil ainda é o 24º país no quesito produtividade por área, muito atrás da Índia (país que possui a maior produtividade), cujo rendimento por hectare é superior a 33 toneladas (FAO, 2010).

Apesar da mandioca figurar entre as principais culturas do Brasil, tanto a forma “in natura”, quanto seus derivados ocupam uma posição de pouco

destaque na economia nacional, e menor ainda nas exportações (CEREDA; VILPOUX, 2003); isso se deve ao baixo índice de verticalização da cadeia produtiva da mandioca, onde o principal derivado é a farinha (SERRA, 2006).

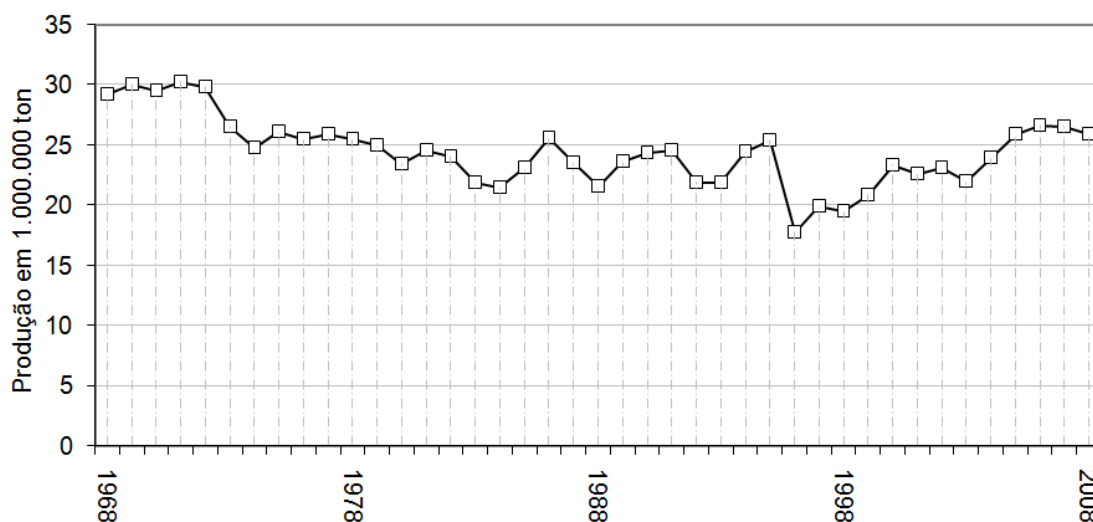


Figura 5 – Evolução da produção nacional de mandioca entre 1968-2008.

Fonte: Adaptado de FAO, 2010.

3.1.1.3 No Pará

O Pará é o maior produtor de mandioca do Brasil, com produção de 4,8 milhões de toneladas por ano, representando 18,5% da produção nacional.

Os municípios com maior produção de raiz de mandioca no estado do Pará são: Acará, Ipixuna do Pará, Santarém, Itupiranga e Alenquer (Figura 6). O município de Acará é também o principal produtor brasileiro de mandioca, correspondendo a 2,3% da produção nacional (IBGE, 2010).

A área destinada à colheita de mandioca no Pará é de 308 mil hectares, inferior à da Bahia (392 mil hectares), contudo a produtividade no Pará (16 toneladas por hectare) é superior a média nacional (14 toneladas por hectare), enquanto a produtividade da Bahia é de 13 toneladas por hectare (IBGE, 2010).

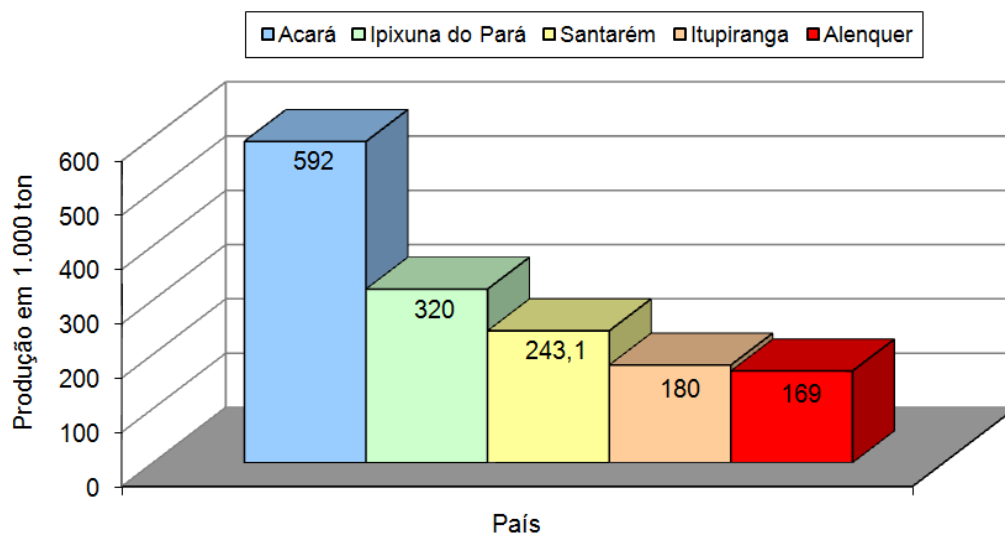


Figura 6 – Municípios com maior produção de mandioca em 2008, no estado do Pará.

Fonte: Adaptado de IBGE, 2010.

3.1.2 Variabilidade genética

A principal forma de reprodução da mandioca é através da propagação vegetativa, pois o caule apresenta gemas auxiliares que permitem a germinação na forma de manivas (Figura 7) (CEREDA, 2002). Contudo, a produção de sementes sexuais ocorre facilmente, gerando uma grande diversidade genética a nível local e de agricultores, o que consiste a principal fonte de diversidade genética da espécie (FUKUDA; IGLESIAS; SILVA, 2003).

Existem vários bancos de germoplasma de cultivares de mandioca, o maior deles encontra-se no Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT) da Colômbia e possui aproximadamente 4700 acessos (FUCCILLO; SEARS; STAPLETON, 1997). O maior banco brasileiro está localizado em Cruz das Almas – Bahia e possui cerca de 1700 diferentes acessos de mandioca (FUKUDA; SILVA; PORTO, 1997).

Existem vários trabalhos, em várias partes do mundo, que visam o melhoramento genético da mandioca, alguns incluem até mesmo a transgenia, contudo este melhoramento é mais voltado para a obtenção de cultivares resistentes a doenças e maior produtividade relacionadas ao volume de produção, matéria seca ou amido. Poucos são os trabalhos relacionados à

presença de compostos de maior valor agregado como açúcares ou amidos, com propriedades tecnológicas especiais (TAYLOR et al., 2004; MOTA, 2006).



Figura 7 – Reprodução vegetativa da mandioca.
Fonte: CEREDA, 2002

3.1.3 Classificação da mandioca

As variedades de mandioca podem ser agrupadas em várias categorias de acordo com suas características agrônômicas e químicas; destas a mais utilizada é a classificação de acordo com a produção de ácido cianídrico (HCN), uma vez que a mandioca é uma das poucas plantas onde o conteúdo de cianeto pode causar problemas de toxicidade.

Todas as variedades contêm glucosídeos cianogênicos (linamarina e lotaustralina) capazes de liberar o ácido cianídrico (HCN) sob hidrólise, embora a quantidade presente grande variação de acordo com a variedade e as condições ambientais. Nesta classificação as mandiocas podem ser divididas em: as com alto teor de HCN, conhecidas como bravas (ou amargas), e as com menor teor de HCN, denominadas mansas (ou doces) (ALBUQUERQUE, 1969; CEREDA, 2002; PADONOU; MESTRES; NAGO, 2005).

Anteriormente, as duas eram classificadas com espécies diferentes, contudo, apesar de existirem diferenças botânicas entre elas, estas não são

suficientes para considerá-las espécies diferentes (PADONOU; MESTRES; NAGO, 2005).

3.1.3.1 Mandioca brava (amarga)

As variedades de mandioca bravas, originalmente conhecidas pelos índios como “*Kii*”, são, em geral, mais ricas em amido, além de apresentarem maior resistência às pragas e doenças. Não são consideradas variedades “de mesa” e necessitam de tratamento térmico intenso para remoção do cianeto. São utilizadas industrialmente na produção de fécula e farinha (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

Os índios Tucanos consideram as variedades de polpa amarela mais tóxicas que a branca. Entretanto, as amostras das variedades com raízes amarelas não apresentaram diferença significativa quanto ao teor de cianeto em relação às variedades de polpa branca (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

A entrecasca é a porção da raiz mais rica em cianeto, por este motivo a remoção da entrecasca durante o descascamento é um procedimento que contribui significativamente para a diminuição do teor de cianeto na raiz (CEREDA, 2002).

Carvalho et al. (2004) relata a existência de uma variedade, com baixa produção de raiz, que possui a parte aérea mais desenvolvida que as demais, o que lhe confere o nome de maniçobeira (essa variedade possui esse nome, pois é utilizada na preparação da maniçoba, um prato típico da região amazônica preparado a partir das folhas da mandioca).

3.1.3.2 Mandioca mansa (doce)

As variedades doces eram originalmente conhecidas como “*makasera*”, que originou o termo macaxeira. São consideradas variedades de mesa e não necessitam de um tratamento térmico intenso para a ingestão. Podem ser consumidas de várias formas: cozidas em água, assadas ou fritas (CEREDA,

2002; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002; PADONOU; MESTRES; NAGO, 2005).

Ocorre naturalmente na região amazônica um grupo de variedades, que diferem das demais macaxeiras por apresentarem alta umidade e baixo rendimento em fécula (ALBUQUERQUE, 1969). Por este motivo, até pouco tempo não era levada em consideração, porém Carvalho, Cabral e Campos (2000) identificaram, nestas variedades, uma concentração de açúcares livres superior ao encontrado nas variedades comerciais.

3.2 A MANDIOCABA

A mandiocaba é conhecida desde o período pré-cabraliano pelos nativos da Amazônia brasileira e deste período até os dias de hoje é utilizada para a produção de uma bebida conhecida como manicueira (REVISTA NOSSO PARÁ, 1998; CARVALHO et al., 2004).

Carvalho et al. (2004) testaram a expressão de vários genes que codificam as enzimas relacionadas ao metabolismo dos carboidratos e identificaram uma falha na expressão do gene responsável pela codificação da enzima de ramificação do amido (branching enzyme), o que pode ser a causa da presença de altas quantidades de açúcar livre e um amido similar ao glicogênio na mandiocaba.

De acordo com Cereda (2001b) algumas plantas apresentam mutações, que levam à codificação de uma isoforma da enzima de ramificação, que proporciona maior taxa de ramificação com amilose do que com amilopectina, gerando grânulos de forma irregular e de tamanho reduzido, que apresentam propriedades funcionais distintas.

Uma das possíveis utilizações alimentícias da mandiocaba é a produção de um concentrado rico em glicose, através da aplicação dos processos de extração por prensagem e concentração do líquido extraído da raiz (manipuera) (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008). Cardoso, Carvalho e Agostini (2004) obtiveram rendimento de xarope de até 8%, em processamento em escala piloto, enquanto Maffra e Oliveira (2008) obtiveram, em escala laboratorial, rendimento de 7,65% em raiz fresca, por concentração à vácuo a 65°C e 8,64% por concentração a 100°C. O baixo rendimento da produção de xarope pode

ser compensado pela alta produtividade da mandiocaba, que chega a produzir 9 quilos de raiz por planta (CARDOSO; CARVALHO; AGOSTINI, 2004).

De acordo com Carvalho (2008) a mandiocaba apresenta, ainda, grande potencial para a produção de etanol, onde algumas variedades possuem rendimento de 14 metros cúbicos (m³) por hectare, enquanto o rendimento do amido de mandioca e da cana-de-açúcar é de 6,4 e 8 m³, respectivamente. Além disso, o tempo de fermentação é de 10 horas, sendo 4 vezes menor que o da cana-de-açúcar e 6 vezes menor que o do amido de mandioca.

Do ponto de vista industrial, a mandiocaba por apresentar uma elevada concentração de monossacarídeos em sua composição, não necessita da etapa de hidrólise do amido para obtenção do xarope; etapa onerosa e fundamental para a obtenção da glicose a partir de amido (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008).

Como pode ser observado nas Tabelas 1 e 2 a raiz da mandiocaba apresenta baixo teor de amido quando comparada com a mandioca, contudo elevado teor de açúcares, como glicose e sacarose, que pode ser até 100 vezes superior ao encontrado em mandiocas comuns (CARVALHO et al., 2004).

A mandiocaba apresenta também alta umidade o que favorece o desenvolvimento de microorganismos como bolores e leveduras. Esta característica dificulta a comercialização “in natura” da mandiocaba, pois obriga a manutenção da mesma sob refrigeração, durante a estocagem (MAFFRA; OLIVEIRA 2008).

Tabela 1 – Composição da raiz de mandioca e mandiocaba de diferentes procedências.

Análise	Unidade	Mandiocaba		Mandioca ²
		S. J. de Pirabas ¹	Cametá ¹	
Umidade	%	91,94	87,07	65,16
Lipídeos ³	%	3,36	3,67	0,30
Proteínas ³	%	2,97	1,91	3,00
Amido ³	%	3,57	3,16	83,50
Fibras ³	%	ND	ND	2,60
Cinzas ³	%	1,96	1,38	2,4
Carboidratos totais ³	%	ND	ND	91,70
Sólidos solúveis	°Brix a 20°C	8,50	8,50	ND
Açúcares redutores ⁴	%	4,02	5,09	ND
Açúcares totais ⁵	%	8,20	8,60	ND
Sacarose	%	3,96	3,34	ND
a _w	Adimensional	0,99	0,98	ND

³ resultado em base seca

⁴ glicídios redutores em glicose

⁵ glicídios totais

ND = não determinado

Fonte: ¹ MAFFRA; OLIVEIRA (2008); ² CEREDA (2001b).

Tabela 2 – Teor de glicose e sacarose de três acessos de mandiocaba (CAS36.0, 1 e 3) e uma de mandioca (IAC 12-829), em mg/g de matéria seca.

Clone	Tipo	Glicose	Sacarose
CAS36.0	Mandiocaba	158,20	72,68
CAS36.1	Mandiocaba	224,70	90,01
CAS36.3	Mandiocaba	152,37	49,16
IAC 12-829	Mandioca	0,78	0,16

Fonte: CARVALHO et al. (2004).

O principal açúcar encontrado, tanto na mandiocaba, quanto na mandioca é a glicose (Tabela 3), contudo na mandiocaba são encontrados outros açúcares e derivados não encontrado na mandioca, como a manose, que raramente é encontrada na natureza em sua forma livre, além de apresentar altas quantidades de galactose, arabinose e raminose (CARVALHO et al. 2004).

Tabela 3 – Composição de açúcares da fração solúvel da raiz de mandioca (IAC 12-829) e mandiocaba (CAS36.1) (% mol/mol da fração).

Açúcar	IAC 12-829	CAS36.1
Arabinose	6,00	16,90
Raminose	4,20	4,90
Xilose	0,80	1,00
Ácido glucurônico	-	3,60
Ácido galacturônico	-	1,50
Manose	-	1,60
Galactose	12,90	21,70
Glicose	76,10	48,80

Fonte: CARVALHO et al. (2004).

3.3 CARBOIDRATOS

Os carboidratos são os primeiros compostos orgânicos produzidos pelos cloroplastos, durante a fotossíntese. São as substâncias mais abundantes e podem ser encontradas nas células vegetais e animais (ORDÓÑEZ, 2005).

São moléculas compostas de carbono, oxigênio e hidrogênio e podem ser classificadas em função da disponibilidade em: disponíveis – aqueles que estão prontos para a absorção e metabolização pelos seres humanos, como a glicose, a sacarose e o amido e indisponíveis – aqueles que não podem ser absorvidos diretamente pelo homem, mas podem ser digeridos por bactérias, gerando compostos de fácil absorção, como a celulose, a pectina e a beta-glucana (BOBBIO; BOBBIO, 2003; CUI, 2005).

Os carboidratos podem ser agrupados em três categorias, de acordo com seu peso molecular, sendo: carboidratos de baixo peso molecular (mono e dissacarídeos); de peso molecular intermediário (oligossacarídeos) e de alto peso molecular (polissacarídeos) (CUI, 2005; ELIASSON, 2006)

Os açúcares ou sacarídeos são compostos que contém grupos aldeídos ou cetonas e duas ou mais hidroxilas (BOBBIO; BOBBIO, 2003; NELSON; COX, 2005). Uma das principais propriedades dos açúcares é sua capacidade de adoçar (poder edulcorante). Praticamente todos os mono, di e oligossacarídeos possuem sabor doce, contudo o poder edulcorante varia de

acordo com a estrutura da molécula e ainda se estão em solução ou na forma cristalina, como pode ser observado na Tabela 4 (FENNEMA, 1996).

Para Guimarães e Batalha (1997), o açúcar pode ser comercializado de várias formas, uma delas é o açúcar líquido: uma solução de sacarose ou açúcar invertido. Já Lees e Jackson (1973) definem o açúcar líquido como uma mistura de açúcares (glicose, sacarose e açúcar invertido), comercializado na forma de xarope. Esse tipo de açúcar pode beneficiar determinados processos, por eliminar a etapa de dissolução. Além disso, possui poder edulcorante mais elevado e apresenta características tecnológicas interessantes, como pequena taxa de cristalização e viscosidade comparativamente baixa, permitindo o bombeamento do açúcar por distâncias maiores (LEES; JACKSON, 1973; GUMARÃES; BATALHA, 1997).

Tabela 4 – Poder edulcorante relativo (PE) de diversos açúcares (% p/p).

Açúcar	PE em solução	PE na forma cristalina
β -D-Frutose	100-175	180
Sacarose ¹	100	100
α -D-Glicose	40-79	74
β -D-Glicose	40-79	82
α -D-Galactose	27	32
β -D-Galactose	-	21
α -D-Manose	59	32
β -D-Manose	Amargo	Amargo
α -D-Lactose	16-38	16
β -D-Lactose	48	32
β -D-Maltose	46-32	-

¹Açúcar de referência, valor arbitrário de 100.

Fonte: FENNEMA (1996).

3.3.1 Glicose

A glicose (ou glucose) é um monossacarídeo de seis carbonos (hexose) (Figura 8). É uma das principais fontes para o metabolismo humano, sendo a fonte de energia preferencial do cérebro. Pode ser encontrada na forma livre em frutas e méis (BOBBIO; BOBBIO, 2003; NELSON; COX, 2005).

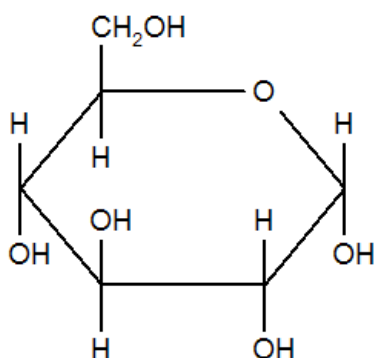


Figura 8 – Estrutura da glicose na forma de α -D-glucopiranosse.

Fonte: Adaptado de BOBBIO; BOBBIO (2003).

A glicose é bastante usada pela indústria alimentícia na forma de xaropes de glicose e pode ser utilizada na fabricação de balas, doces, chocolates, bolos, barras de cereais, geléias e sobremesas diversas, por suas características anti-cristalizante, adoçante e capacidade de retenção de água (LEES; JACKSON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 2003; ABAM, 2010).

A glicose e outros açúcares capazes de reduzir o íon férrico ou cúprico são classificados com açúcares redutores (NELSON; COX, 2005).

3.3.2 Galactose

A galactose não é encontrada na natureza em sua forma livre (Figura 9). É encontrada principalmente na lactose, dissacarídeo presente no leite (composto de uma molécula de galactose e outra de glicose). Também pode ser encontrada em cerebrosídeos (ceramida ligada a um monossacarídeo) e na membrana plasmática das células do tecido nervoso, o que lhe confere o nome de cerebrose ou açúcar do cérebro. Pode ser encontrada, ainda, na sua forma oxidada (ácido galacturônico), em pectinas (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2003; NELSON; COX, 2005).

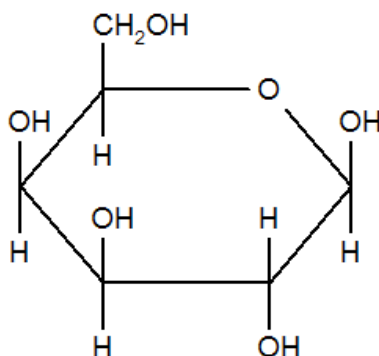


Figura 9 – Estrutura da galactose na forma de β -D-galactopiranosose.

Fonte: Adaptado de BOBBIO; BOBBIO (2003).

3.3.3 Arabinose

Ao contrário da maioria dos monossacarídeos encontrados na natureza a arabinose é encontrada mais facilmente na forma L (Figura 10). Ocorre naturalmente na forma de arabanos (arabinanos), polissacarídeo com monômeros de arabinose encontrado em gomas e pectinas (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

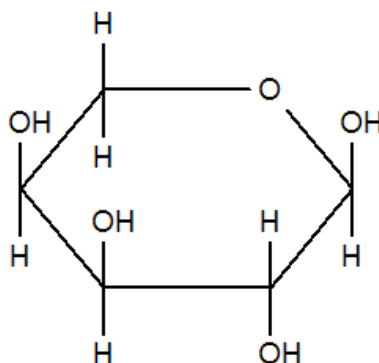


Figura 10 – Estrutura da arabinose na forma de α -L-arabinopiranosose.

Fonte: Adaptado de BOBBIO; BOBBIO (2003).

3.3.4 Sacarose

A sacarose é um dissacarídeo (possui dois açúcares ligados) composto por glicose e frutose, ligadas em suas extremidades redutoras (Figura 11), o que a torna um açúcar sem potencial redutor (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

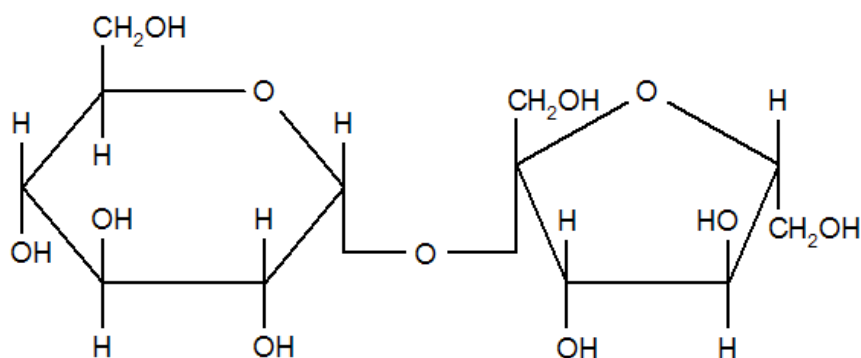


Figura 11 – Estrutura da sacarose (α -D-glucopiranosil – β -D-frutofuranosídeo).
 Fonte: Adaptado de BOBBIO; BOBBIO (2003).

A sacarose é produzida principalmente a partir da cana-de-açúcar e da beterraba e tem grande importância na alimentação humana. Estima-se que nos Estados Unidos o consumo *per capita* de sacarose na forma de açúcar ou tablete de açúcar seja de 160g/dia. A sacarose é muito utilizada na indústria de panificação, fermentação e confeitaria, entre outros, além disso, o Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2003; UNICA, 2008).

Durante a quebra da sacarose, que é dextrorrotatória ou dextrógira (desvia a luz polarizada para a direita), em glicose e frutose, respectivamente, nas formas de D-glucopiranosose e D-frutofuranose, que são também dextrógiras, a frutose passa para sua forma mais estável (D-frutopiranosose), que é altamente levorrotária ou levógira (desvia a luz polarizada para a esquerda), causando a inversão da rotação óptica da mistura. Por este motivo a hidrólise da sacarose é conhecida como inversão do açúcar e seu produto como açúcar invertido (LEES; JACKSON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

A inversão leva a formação de um açúcar com maior potencial edulcorante, uma vez que a frutose livre possui a maior capacidade adoçante entre os açúcares naturais (Tabela 4) (FENNEMA, 1996).

3.3.5 Amido

O amido é um polissacarídeo composto por inúmeras unidades de glicose (FENNEMA, 1996). É a principal substância de reserva das plantas

superiores e é armazenado nas células vegetativas na forma de grânulos, que variam em tamanho e forma, de acordo com a fonte (LEES; JACKSON, 1973; CEREDA, 2001b).

A biosíntese do amido pode apresentar grandes diferenças em função da espécie. Essa variação, entre outros motivos, pode ser atribuída à atividade diferenciada de enzimas envolvidas na rota metabólica de síntese do amido e influencia diretamente em suas propriedades funcionais (CEREDA, 2001b; SOUZA, 2005).

A maioria dos amidos é uma mistura de cadeias lineares (amilose) e de cadeias ramificadas (amilopectina). Estes dois componentes são denominados frações do amido que, assim como a síntese do amido, variam de acordo com a espécie, mas podem apresentar variações dentro da mesma espécie (LEES; JACKSON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 2003), como é o caso da mandioca (CEBALLOS et al., 2007; 2008). Existem ainda algumas espécies que produzem amido com alta proporção de uma destas frações, que são conhecidos como amidos cerosos ou “waxy”, quando o teor de amilose é inferior a 8%, e amidos ricos em amilose, quando o teor de amilose é superior a 40% (TOMASIK, 2004; ELIASSON, 2006).

Existe, no mundo inteiro, uma forte demanda por novas fontes de amido para uso alimentício, uma vez que os produtores têm dificuldades em aprovar novas técnicas ou reagentes para a modificação das propriedades do amido. Por este motivo as indústrias alimentícias e os produtores agrícolas vêm demonstrando um grande interesse na identificação e no desenvolvimento de novas espécies que produzam amidos nativos com características físico-químicas especiais, a fim de substituir os amidos quimicamente modificados, tanto pela redução do custo de produção quanto pela satisfação dos consumidores, que buscam cada vez mais os produtos orgânicos (CEREDA, 2001b).

Com essa busca do mercado por fontes de amido nativo com propriedades especiais, o produtor rural também pode ter sua renda aumentada, pois as indústrias poderão pagar mais para receber uma matéria-prima específica, destinada a um nicho de mercado ávido por estas formas de amido (KIM et al., 1995).

3.3.5.1 Morfologia do grânulo de amido

Os grânulos são formados em estruturas conhecidas como amiloplastos e estão envoltos em uma matriz protéica denominada estroma. O armazenamento do amido na forma de grânulos é um processo conveniente para a planta, pois desta forma o amido é insolúvel à temperatura ambiente e pode ser utilizado como fonte de energia sem o aumento da pressão osmótica (CEREDA, 2001b).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas, compostos de amilose e amilopectina arranjadas de forma radial, em camadas sobrepostas. Essas moléculas formam pontes de hidrogênio, pois estão associadas paralelamente, resultando no aparecimento de regiões cristalinas e amorfas, o que pode ser observado sob luz polarizada como uma cruz de polarização (Cruz de Malta) (Figura 12). Este fenômeno é denominado birrefringência e está associado à amilopectina, uma vez que amidos ricos em amilose não o apresentam (FENNEMA, 1996; CEREDA, 2001b; ELIASSON, 2006).

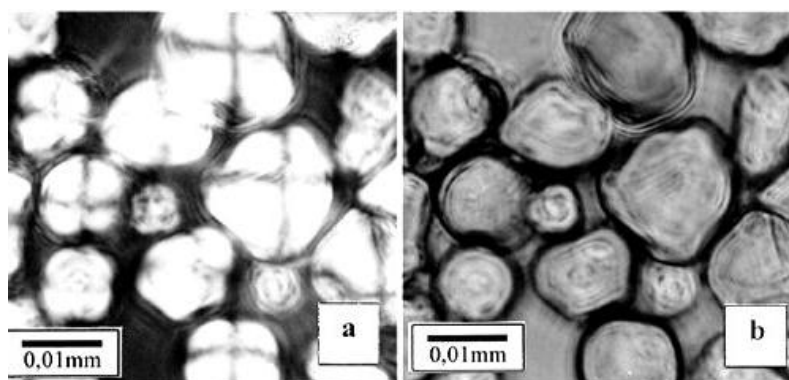


Figura 12 – Amido de milho sob (a) luz polarizada e (b) convencional.
Fonte: SOUZA; ANDRADE (2000).

O tamanho dos grânulos, sua distribuição e forma estão entre os fatores que afetam mais acentuadamente o comportamento do amido, e por estas características morfológicas pode-se identificar, em um microscópio de luz polarizada, a espécie da qual origina o amido (CEREDA, 2001b; ELIASSON, 2006).

Os grânulos do amido de mandioca apresentam diâmetros parecidos com os do amido de milho, mas são morfologicamente diferentes, com formato

oval ou redondo com alguns côncavo-convexos característicos (truncados). Apresentam diâmetro na faixa de 4 a 35 μ m (média de 15 μ m), podendo-se observar claramente a cruz de Malta, sob luz polarizada (CEREDA, 2001b).

3.3.5.2 Amilose

A amilose é um polissacarídeo composto de 200 a 10.000 unidades de glicose, unidas entre si por ligações do tipo $\alpha(1\rightarrow4)$ (Figura 13). Na amilose também ocorrem ligações do tipo $\alpha(1\rightarrow6)$, mas estas correspondem a cerca de 0,3 a 0,5% das ligações, o que atribui às cadeias de amilose configuração predominantemente linear. As ligações glicosídicas do tipo $\alpha(1\rightarrow4)$ ocorrem de forma axial, conferindo à cadeia uma forma espiral ou helicoidal (Figura 14). Durante a distensão dessa estrutura a amilose pode absorver até 25 vezes seu peso em água. Em presença de iodo a amilose colore-se de azul intenso (FENNEMA, 1996; CEREDA, 2001b; BOBBIO; BOBBIO, 2003; ELIASSON, 2006).

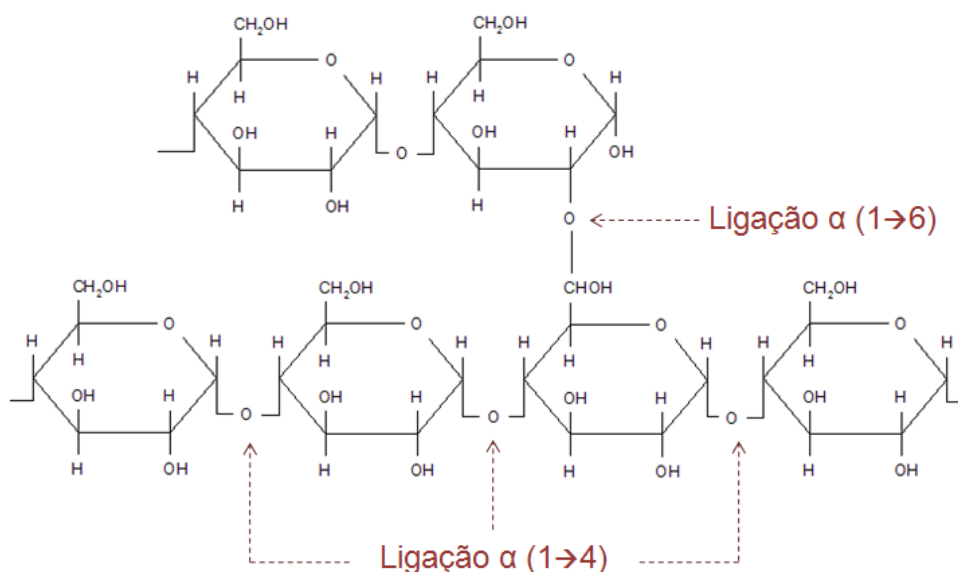


Figura 13 – Ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$.

Fonte: Adaptado de BOBBIO; BOBBIO (2003).

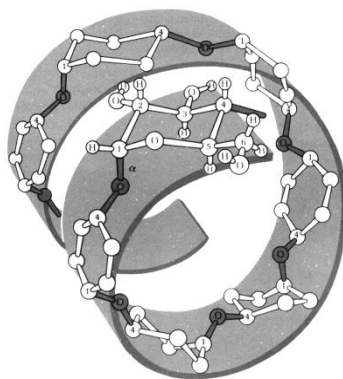


Figura 14 – Conformação helicoidal da amilose.

Fonte: OLIVEIRA (2008).

3.3.5.3 Amilopectina

A amilopectina também é um polissacarídeo composto por unidades de glicose com ligações do tipo $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$, mas difere-se da amilose por apresentar dez vezes mais ramificações, 3 a 5% das ligações glicosídicas são do tipo $\alpha(1\rightarrow6)$ (Figura 15); essa característica a torna menos susceptível à ação das amilases, o que dificulta sua aplicação em processos industriais como a obtenção de xarope de glicose. Em presença de iodo a amilopectina torna-se avermelhada (FENNEMA, 1996; CEREDA, 2001b; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

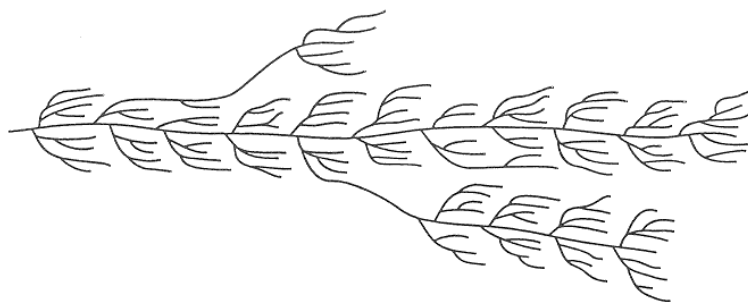


Figura 15 – Representação esquemática da amilopectina

Fonte: BOBBIO; BOBBIO (2003).

As ramificações da amilopectina formam duplas hélices; estruturas responsáveis pela região cristalina do amido (Figura 16) (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

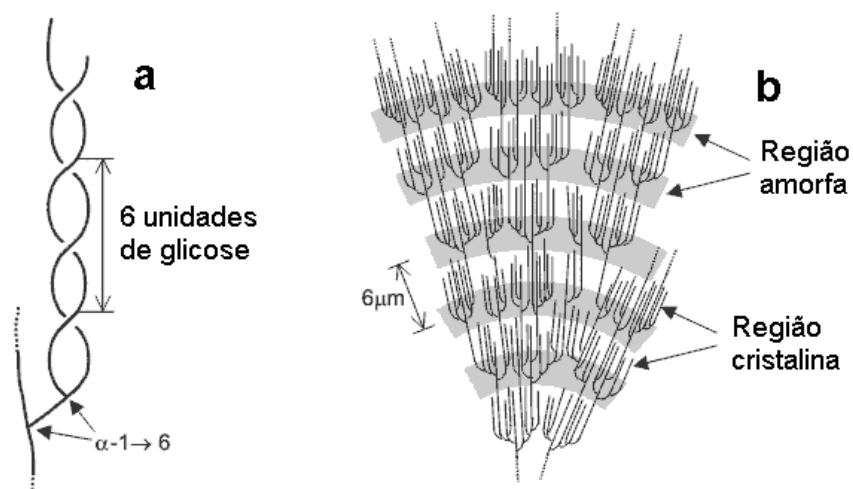


Figura 16 – (a) Ramificação em dupla hélice e (b) regiões cristalinas e amorfas da amilopectina.

Fonte: Adaptado de ISBU (2008).

3.3.5.4 Gelatinização

Em temperatura ambiente o amido é praticamente insolúvel em água, podendo absorver até 30% do seu peso, causando um inchamento reversível dos grânulos e retornando a sua forma original após a secagem. Quando o amido é submetido a um determinado intervalo de temperatura (temperatura de gelatinização), em presença de água, ocorre uma desorganização irreversível de sua estrutura; os grânulos perdem sua integridade e a amilose e a amilopectina se solubilizam, dando lugar a uma pasta viscosa; esse fenômeno é denominado gelatinização (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2001; CEREDA, 2001b).

A desorganização da região cristalina em dupla-hélice durante a gelatinização do amido é um processo endotérmico, com entalpia na faixa de 10 a 20 J/g. Este fenômeno pode ser observado através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), que é uma técnica que detecta transições de fase e conformação, em função da variação de temperatura. Durante esse processo o desaparecimento da cristalinidade pode ser constatado por difração de raio-X (Figura 17) (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2001; CEREDA, 2001b; KALETUNC; BRESLAUER, 2003; ELIASSON, 2006; VIEIRA, 2007).

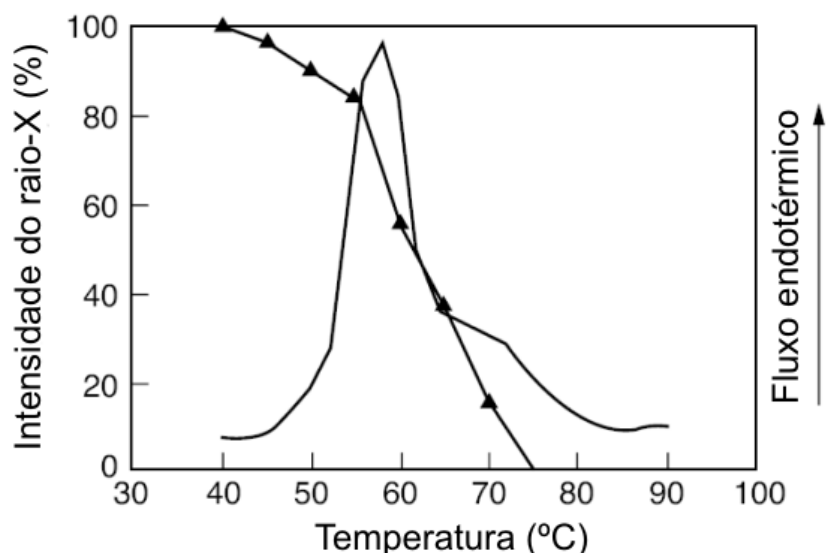


Figura 17 – Calorimetria diferencial de varredura e difração de raio-X de amido de trigo durante o aquecimento.

Fonte: ELIASSON (2006).

A gelatinização do amido ocorre na faixa de 50 a 120°C, sendo que a temperatura de gelatinização varia de acordo com a proporção de amilose e amilopectina (CEREDA, 2001b; TOMASIK, 2004; ELIASSON, 2006; SUN, 2009). A temperatura de gelatinização do amido de mandioca varia de 52 – 85 °C (GARCIA et al., 1996; CEREDA, 2001b; SAJEEV et al., 2003; ELIASSON, 2004).

De acordo com a velocidade do resfriamento e da concentração da solução, o amido pode se comportar de duas formas distintas, após a gelatinização. Soluções concentradas e resfriadas mais rapidamente tendem a formar géis, processo conhecido como geleificação, ao passo que a soluções mais diluídas deixadas em repouso tendem a formar precipitados cristalinos, processo conhecido como retrogradação. Isto ocorre, pois as cadeias de amilose tendem a formar ligações intermoleculares, sofrendo uma redução de tamanho, provocando a expulsão de moléculas de água ligadas às cadeias, fenômeno conhecido por sinerese (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2001; CEREDA, 2001b; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Acredita-se que as cadeias de amilopectina também formem associação entre suas ramificações, embora a retrogradação da amilopectina leve muito mais tempo para ocorrer do que a observada para a amilose. Além disso, a retrogradação da amilopectina pode ser revertida por aquecimento, enquanto

as ligações intermoleculares entre as cadeias de amilose são irreversíveis (FENNEMA, 1996; BOBBIO; BOBBIO, 2001).

3.4 XAROPES

3.4.1 Obtenção de xarope

A principal matéria-prima para a produção de xaropes é o amido de milho, contudo a produção de xaropes a partir da fécula de mandioca já é realizada em escala industrial no Brasil. O processo de obtenção deste produto consiste na hidrólise do amido para a liberação de glicose, que pode ser realizada por hidrólise ácida ou enzimática (LEES; JACKSON, 1973; CUI, 2005).

Para a realização da hidrólise ácida são necessárias altas temperaturas. A elevação da temperatura de hexoses como a glicose, em meio ácido, propicia a formação de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído, que posteriormente pode ser convertido em ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico) ou polímeros de hidroximetil furfuraldeído, que é considerado um efeito negativo no processamento do xarope (LEES; JACKSON, 1973; FENNEMA, 1996).

A hidrólise enzimática, por outro lado, não produz compostos indesejáveis, contudo ocorre de forma lenta e exige condições de temperatura e pH para ocorrer de forma otimizada. Por estes motivos é comum o uso de um método de hidrólise mista (ácido-enzimático), onde o amido é primeiramente submetido à hidrólise ácida até atingir 48 de ED (a hidólise do amido é medida em Equivalente de Dextrose), quando o hidrolisado passa por um ajuste de pH para que seja submetido a uma hidrólise enzimática complementar (LEES; JACKSON, 1973; FENNEMA, 1996).

Para a produção de xarope a partir da mandiocaba a etapa de hidrólise não é necessária, pois sua manipueira (líquido obtido da raiz após a trituração e filtração) já é rica em glicose livre; porém a alta umidade torna necessária a etapa de concentração (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008).

3.4.2 Concentração dos xaropes

Industrialmente, a etapa de concentração de produtos açucarados ocorre em evaporadores à vácuo, o que permite a evaporação da água à temperaturas inferiores a 100 °C, pois temperaturas elevadas levam à caramelização dos açúcares redutores, gerando compostos escuros com alto poder corante e aroma característico intenso. A presença destes compostos é desejada em alguns processamentos, contudo na fabricação de xaropes e açúcares os produtos de cor escura são considerados de qualidade inferior (Figura 18) (MARAFANTE, 1993; BOBBIO; BOBBIO, 2003).

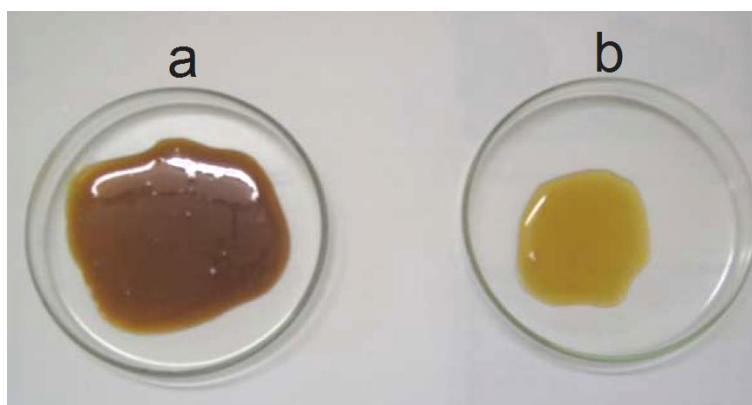


Figura 18 – Xarope de mandiocaba concentrado a **(a)** 100°C e **(b)** a 65°C.

Fonte: MAFFRA; OLIVEIRA, 2008.

A concentração dos xaropes de mandiocaba ocorre através da evaporação da manipueira, que pode ser realizada em tachos abertos ou à vácuo (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008). A evaporação deve ser suficiente para a remoção da maior parte da água livre presente no extrato, contudo se for muito intensa o xarope apresentará viscosidade muito elevada, o que dificulta alguns processos, além de diminuir o rendimento final do xarope (BAYAMA, 1974; MARAFANTE, 1993). Os xaropes de glicose comerciais são concentrados até cerca de 80 °Brix, enquanto o xarope de mandiocaba atinge 76,8 e 74,6 °Brix, em evaporadores de tacho aberto e à vácuo, respectivamente (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008).

3.5 FÉCULA DE MANDIOCA

De acordo com a RDC nº 263/2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005a) os amidos extraídos de tubérculos, raízes e rizomas podem ser designados de fécula ou simplesmente amido; já a Instrução Normativa nº 23/2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2005b) define os produtos amiláceos obtidos a partir da raiz de mandioca como fécula ou tapioca.

A produção anual de amido de mandioca no mundo é superior a 4 milhões de toneladas, ficando atrás apenas do amido de milho (CEREDA, 2001a). A Tailândia, apesar de ser o terceiro maior produtor da mandioca do mundo, se destaca na produção de fécula e “pellets”. Sua produção anual de fécula supera 2 milhões de toneladas e de 8 a 10 milhões de toneladas de “pellets”, suprimindo cerca de 80 % da demanda mundial destes produtos, que são canalizados principalmente ao mercado dos países da União Européia (SERRA, 2006).

Estima-se que a produção nacional de fécula de mandioca seja de aproximadamente 545 mil toneladas por ano, onde o Paraná é o principal produtor, que mesmo sendo apenas o terceiro maior produtor nacional de raiz de mandioca, é responsável por cerca de 56 % de todo o amido de mandioca produzido no Brasil (CEPEA/ABAM, 2008a; 2008b; IBGE, 2010).

O segmento alimentício absorve em torno de 70 % da produção brasileira de fécula de mandioca, dos quais 23 % (Figura 19) são destinados à fabricação de massas, biscoitos e panificação e 13 % são destinados aos frigoríficos, onde a fécula pode ser utilizada como agente ligante em embutidos de carne. A fécula pode ser utilizada ainda como formador de gel em balas e pudins, como espessante em sopas, caldos e molhos de carne e como estabilizantes em molhos de saladas, além de ser utilizada como substituto de gordura em vários outros produtos (ABAM, 2010).

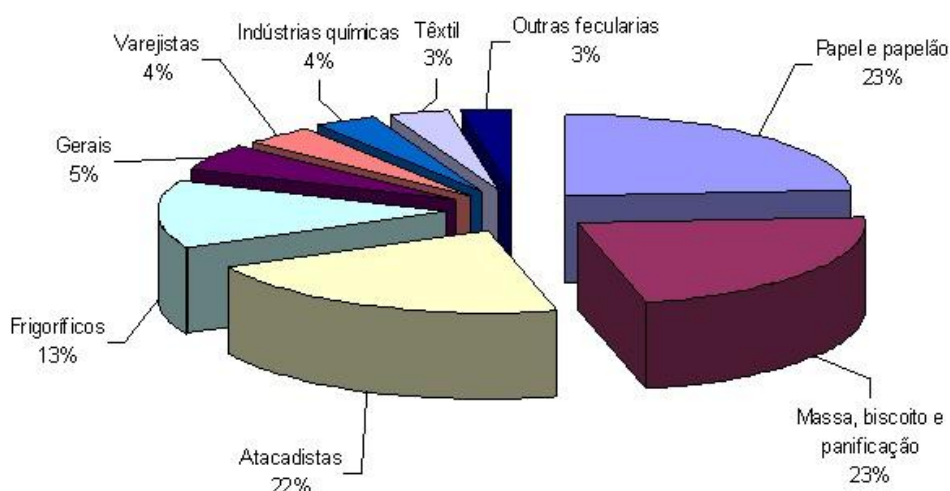


Figura 19 - Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2008.
 Fonte: ABAM (2010).

3.5.1 Legislação

O produto amiláceo produzido a partir da raiz da mandioca deve ser classificado como fécula ou tapioca de acordo com o processo tecnológico de fabricação utilizado e suas características físicas (granulometria e forma dos grânulos) (BRASIL, 2005b).

A fécula “é o produto amiláceo extraído das raízes de mandioca, não fermentada, obtida por decantação, centrifugação ou outros processos tecnológicos adequados;” e pode ser classificada em três diferentes tipos, de acordo com a sua qualidade, em função dos parâmetros e respectivos limites de tolerância estabelecidos (Tabela 5) (BRASIL, 2005b).

A tapioca “é o produto que, conforme processo de fabricação, se apresenta sob forma de grânulos irregulares, poliédricos ou esféricos;” e pode ser classificada em dois diferentes subgrupos: “tapioca ‘Flakes granulated’ (flocos granulados) produto sob forma de grânulos, poliédricos irregulares, de diversos tamanhos” e “tapioca pérola ou sagú artificial – ‘Pearl’ (pérola) produto sob forma de grânulos esféricos irregulares, de diversos tamanhos”. Cada subgrupo é dividido em dois diferentes tipos (BRASIL, 2005b).

Tabela 5 – Limites de tolerância para os produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca.

Grupos	I – Fécula			II – Tapioca			
				Granulada		Pérola ou Sagú artificial	
Subgrupos							
Tipos	1	2	3	1	2	1	2
Fator Ácido (mL)	4	4,5	5	*	*	*	*
pH	4,50 a 6,50	4,50 a 6,50	4,00 a 7,00	*	*	*	*
Amido %	> 84,00	> 82,00	> 80,00	*	*	*	*
Cinzas %	< 0,20	< 0,25	< 0,75	< 0,20	< 0,50	< 0,20	< 0,50
Vazamento % Abertura (mm)	0,105 99	0,105 98	0,105 97	*	*	*	*
Ponto Rompimento	58° – 66°	58° – 66°	58° – 66°	*	*	*	*
Umidade %	< 14,00	< 14,00	< 14,00	< 15,00	< 15,00	< 15,00	< 15,00
Matérias estranhas ou impurezas %	**	**	**	**	**	**	**
Polpa (mL)	0,5	1	1,5	*	*	*	*
Odor	Peculiar			Peculiar			

* Não se aplica.

** Isento.

Fonte: BRASIL (2005b).

3.5.2 Processo de obtenção de fécula

O processamento da mandioca para a obtenção da fécula pode ser realizado de forma artesanal ou industrial. Na extração artesanal a fécula é denominada goma, contudo as etapas do processo são as mesmas para as duas modalidades, diferindo-se apenas nos equipamentos utilizados e no tempo de produção. A extração industrial pode ser realizada em cerca de 20 minutos.

O rendimento do processo de extração de fécula é relativamente baixo, de 25 a 27 % em peso de raiz, pois grande parte da fécula (cerca de 55 a 80 %) fica retida no farelo. Na Tailândia, a mandioca representa 80% do custo de produção da fécula, já no Brasil a matéria-prima representa de 50 – 60% dos custos, pois as despesas com mão-de-obra são maiores no Brasil e a matéria-prima apresenta preços similares nos dois países (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005). O processo de obtenção da fécula pode ser esquematizado de acordo com a Figura 20.

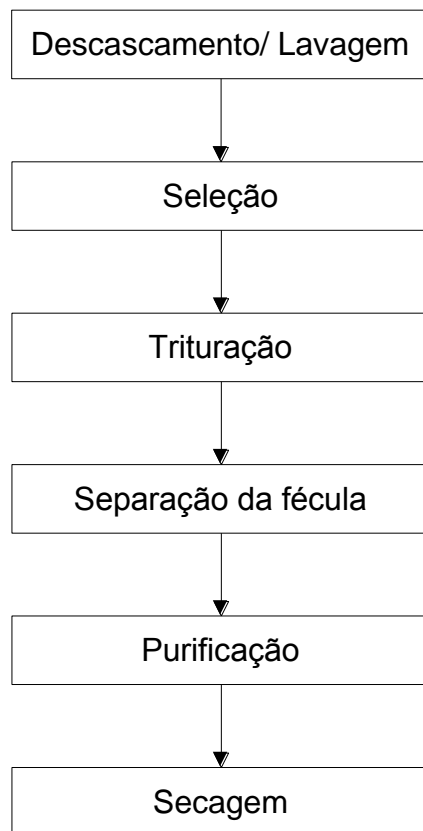


Figura 20 – Etapas do processo de obtenção da fécula.

Fonte: Adaptado de SOUZA (2005).

3.5.2.1 Descascamento/lavagem

O descascamento ocorre por atrito entre as raízes, em descascadores cilíndricos, com um eixo central oco provido de furos por onde a água é aspergida para lavar as raízes, ou semicilíndricos, nos quais há um eixo longitudinal móvel com hastes dispostas de forma helicoidal e um tubo por onde a água é aspergida para a lavagem das raízes. A água também auxilia na remoção da película (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.2 Seleção

A seleção, também conhecida como repenicagem, ocorre logo após a lavagem e tem por finalidade a remoção de partes podres ou outras impurezas. Como a mandioca é uma matéria-prima irregular, algumas vezes se faz

necessário uma limpeza manual para eliminar os pedaços do caule remanescentes e partes lesionadas (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.3 Trituração das raízes

Durante a trituração ocorre o rompimento dos tecidos e por consequência a liberação dos grânulos de amido. A trituração da mandioca para a extração da fécula é diferente da realizada na fabricação de farinha, pois é realizada com a introdução de água no triturador, além de ser feita em velocidades mais altas. É comum nas fecularias a adoção de uma segunda trituração após o peneiramento da mandioca triturada, o que melhora significativamente o rendimento e a qualidade da fécula (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.4 Separação da fécula

Após a trituração, a massa de mandioca é submetida a uma seqüência de peneiras cônicas rotativas (crivos cônicos de 125 mm que giram a altas velocidades), com aberturas gradativamente menores. Nesta etapa a pasta de fécula e a água são separadas do bagaço ou farelo (SOUZA, 2005).

Ainda é comum em pequenas fecularias o uso de peneiras vibratórias com malhas muito finas, onde após cada peneiramento ocorre uma lavagem para a separação da fécula. Durante a extração, a fécula já separada é armazenada em um taque agitador de onde segue para a etapa de purificação a 3 °Bé (graus Baumé) (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.5 Purificação

A purificação é realizada em centrífugas de prato instaladas em série, que eleva a concentração da fécula para 25 °Bé, com a remoção de substâncias solúveis como açúcares e algumas proteínas. Em seguida, a fécula segue para filtros rotativos à vácuo, onde é removido 45 % da água. Esta água é recuperada e pode ser reutilizada na lavagem das raízes, o que reduz o volume de efluentes e diminui os custos com água. Em empresas mais

modernas, as centrífugas podem ser substituídas por decantadores centrífugos, conhecidos como Piller, que são mais eficientes e rápidos (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.6 Secagem

Ao sair do filtro à vácuo a fécula é submetida à secadores pneumáticos onde o ar a 100–150 °C é soprado em sistema de corrente paralela. Apesar da temperatura de secagem ser superior à temperatura de gelificação ou dextrinização do amido, a baixa umidade da fécula ao entrar no secador impede que isto ocorra. Esta é a etapa com maior custo energético em uma fecularia (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

3.5.2.7 Acondicionamento

No Brasil, a embalagem é feita principalmente em sacos de 25 kg. Algumas empresas utilizam também “big bags” de 200 a 1.000 kg ou sacos de 50 kg (CEREDA, 2003; SOUZA, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram utilizados 3 acessos (“*landraces*”) de mandiocaba: Manicueira 62 e Castanhal Iracema, após 9 meses de plantio e São Francisco Bag 3, após 12 meses de plantio. Os acessos foram cedidos pela Embrapa e coletados no Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Amazônia Oriental.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Rendimento de raiz por planta

Através da aferição do peso de três plantas por acesso foi avaliado o rendimento médio de raiz por planta, com e sem casca.

4.2.2 Composição centesimal das raízes

Para a composição centesimal e caracterização físico-química da mandiocaba as análises foram realizadas em triplicata nas raízes sem casca.

Umidade – método gravimétrico, em estufa a 105 °C, até peso constante, de acordo com a AOAC (1997), método nº 925.10;

Proteínas – método de Kjeldahl, com fator de correspondência nitrogênio-proteína de 6,25; de acordo com a AOAC (1997), método nº 920.87;

Lipídeos totais – extração com mistura de solventes a frio, segundo Bligh e Dyer (1959);

Cinzas – método gravimétrico, por incineração da amostra em forno a 550 °C, até peso constante, de acordo com a AOAC (1997), método nº 923.03;

Açúcares redutores e totais – método titulométrico com soluções de Fehling, de acordo com a AOAC (1997), método nº 920.183b;

Amido – hidrólise ácida, de acordo com Rickard e Behn (1987), com as adaptações de Cereda, Dailto e Vilpoux (2004);

Fibras alimentares (Totais, Solúveis e Insolúveis) – método enzimático/gravimétrico, utilizando as enzimas α -amilase termo-resistente, protease e amilo-glucosidase, de acordo com a AOAC (1997), métodos nº 985.29 e nº 991.42. O teor de fibras alimentares solúveis foi determinado por diferença.

4.2.3 Propriedades físicas e físico-químicas das raízes

Sólidos solúveis – leitura direta em refratômetro óptico portátil da marca Atago co. Ltd., modelo N1 a 20 °C, de acordo com a AOAC (1997), método nº 932.12.

Potencial hidrogeniônico (pH) – leitura direta em pHmetro da marca Marconi, modelo MA PA 200, de acordo com a AOAC (1997), método nº 943.02.

Acidez total titulável – método titulométrico, de acordo com a AOAC (1997), método nº 942.15.

Atividade de água (a_w) – leitura direta em termohigrômetro digital, com controle interno de temperatura (\cong 25 °C), da marca Decagon, Aqualab Séries 3TE modelo TE 8063.

Quantificação de cianeto livre e total (HCN) – método enzimático/espectrofotométrico, de acordo com Essers (1993).

Cor instrumental – colorimetria *tristimulus*, através de leitura direta em colorímetro digital da marca KONICA-MINOLTA, modelo CR 400, pelo sistema CIE Lab.

4.2.4 Obtenção do xarope e da fécula da mandiocaba

O processamento da mandiocaba para a obtenção do xarope e da fécula foi realizado de acordo com o fluxograma da Figura 21, tomando como base a rotina proposta por Maffra e Oliveira (2008); com algumas adaptações. As primeiras etapas do processamento são comuns para o xarope e a fécula, diferenciando-se somente após a etapa de decantação. Com base nas características físico-químicas o acesso Manicueira 62 foi utilizado para a obtenção da fécula e o acesso São Francisco Bag 3 para a obtenção de xarope.

Seleção – na etapa de seleção foram eliminadas as raízes ou as porções destas que apresentaram sinais de contaminação microbiana, danos físicos ou outras características que as tornassem impróprias para o processamento.

Lavagem e higienização – primeiramente as raízes foram lavadas e escovadas em água corrente sendo, em seguida, imersas em água clorada (200 mg de cloro ativo por litro de água) por 15 minutos e posteriormente enxaguadas.

Descascamento – as raízes foram descascadas manualmente com o auxílio de lâminas de aço inoxidável.

Trituração – a trituração foi realizada em moinho de facas da metalúrgica Siemens, modelo POLI LS-4.

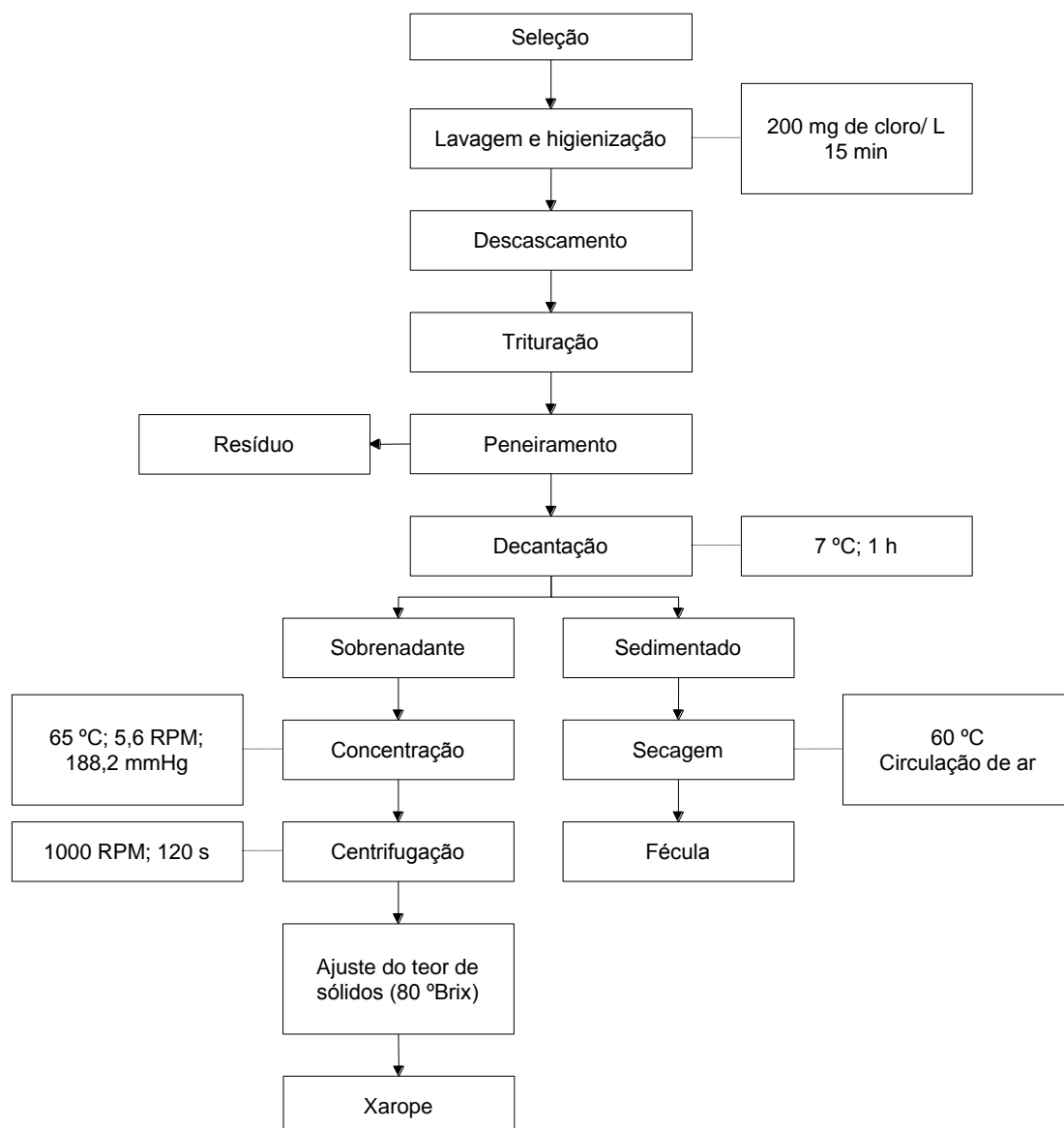


Figura 21 – Fluxograma de processamento da mandioca.

Fonte: Adaptado de Maffra e Oliveira (2008)

Centrifugação do xarope – após concentração o xarope foi centrifugado a 1.000 rpm por 120 segundos, para a remoção do amido residual.

Ajuste do Brix do xarope – o teor de sólidos solúveis do xarope foi ajustado para $80,00 \pm 0,30$ °Brix com água destilada, com o auxílio de refratômetro óptico portátil da marca Atago co. Ltd., modelo N3 a 20°C.

4.2.5 Caracterização física e físico-química do xarope

A determinação dos açúcares redutores e totais do xarope foi realizada conforme descrito no tópico 4.2.2 (composição centesimal das raízes) e atividade de água, e cor instrumental foram determinadas de acordo com o descrito no tópico 4.2.3 (propriedades físicas e físico-químicas das raízes). As análises de caracterização física e físico-química do xarope foram realizadas em triplicata.

Umidade – método refratométrico a 20°C, utilizando a tabela de conversão de Chataway de acordo com a AOAC (1997), método nº 939.38b;

Rendimento – aferido em balança semi-analítica após o ajuste do teor de sólidos solúveis;

Densidade (ρ) – método gravimétrico, com o auxílio de picnômetro de 25 mL, e estufa incubadora da marca Quimis, modelo Q315M16, de acordo com a AOAC (1997), método nº 932.14b, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. O volume do picnômetro foi aferido com água destilada e os valores de $\rho(\text{H}_2\text{O})$ citados por Geankoplis (1998).

O coeficiente de dilatação volumétrica (α_v) do xarope foi determinado através Equação 1 em função da temperatura (HELDMAN; LUND, 2007).

$$\rho = (\alpha_v \cdot T + v_0)^{-1} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: ρ = densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$); α_v = coeficiente de dilatação volumétrica (K^{-1}); T = temperatura (K) e v_0 = volume específico a 0 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

4.2.6 Comportamento reológico do xarope

A avaliação do comportamento reológico do xarope foi realizada em triplicada com o auxílio de um viscosímetro da marca Haake, modelo VT-550, acoplado a um banho termostático da mesma marca, modelo k20-DC30, utilizando sistema de cilindros concêntricos (copo SV, sensor SV1 e abertura

de 1,45 mm) e operação com taxa de deformação controlada, nas temperaturas de 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 °C.

Foram avaliados os ajustes de quatro modelos (Tabela 6) aos dados experimentais, para a predição do comportamento reológico do xarope, tendo sido utilizados o coeficiente de determinação (R^2) e o Qui-quadrado (χ^2), como parâmetros para avaliar os ajustes.

Tabela 6 – Modelos utilizados na predição do comportamento reológico do xarope.

Equação	Modelo¹
Newtoniano	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de-Waele	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$

τ = tensão de cisalhamento (Pa); $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1}); η = viscosidade (Pa.s); η_{pl} = viscosidade plástica (Pa.s); k = índice de consistência (Pa.sⁿ); n = índice de comportamento.
¹ Steffe (1992).

O efeito da temperatura sobre a viscosidade (η) e o índice de consistência (k) foi avaliado através de duas equações análogas à Lei de Arrhenius (Equações 2 e 3), de acordo com RAO (1999).

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 2}$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 3}$$

Onde: η = viscosidade (Pa.s); η_0 = constante empírica (Pa.s); E_a = energia de ativação do fluxo ($kJ \cdot gmol^{-1}$); R = constante universal dos gases ($kJ \cdot gmol^{-1} \cdot K^{-1}$); T = temperatura absoluta (K); k = índice de consistência (Pa.sⁿ) e k_0 = constante empírica (Pa.sⁿ).

4.2.7 Caracterização física e físico-química da fécula

As determinações de amido e lipídeos totais foram realizadas conforme descrito no item 4.2.2 (composição centesimal das raízes) e o potencial hidrogeniônico, atividade de água e cor instrumental de acordo com o descrito

no tópico 4.2.3 (propriedades físicas e físico-químicas das raízes). As análises de caracterização física e físico-química da fécula foram realizadas em triplicata.

Umidade – método gravimétrico, em estufa com circulação de ar da marca FABBE, Modelo 110, a 130°C, até peso constante, de acordo com a AACC (1983), método nº 44-15a;

Cinzas – método gravimétrico, por incineração da amostra em forno a 525°C, por duas horas, de acordo com a AACC (1983), método nº 08-17;

Proteínas totais – método de Kjeldahl, com fator de correspondência nitrogênio-proteína de 6,25; de acordo com a AACC (1983), método nº 46-10;

Acidez total titulável – método titulométrico, de acordo com a AACC (1983), método no 02-31;

Rendimento - A análise de rendimento da fécula foi realizada por gravimetria, para o acesso Manicueira 62 com casca. A alíquota da manipueira (líquido obtido após a filtração) foi centrifugada a 1.000 RPM por 120 segundos. Em seguida o sobrenadante foi desprezado e o decantado foi submetido à secagem em estufa com circulação de ar a 60°C, para a remoção da umidade. O tubo (previamente aferido) com a amostra seca foi resfriado em dessecador e a massa foi aferida em balança analítica.

4.2.8 Análise térmica da fécula

4.2.8.1 Análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (TG)

As análises térmicas diferencial e gravimétrica foram realizadas com base na rotina proposta por Aggarwal e Dollimore (1997), em analisador térmico diferencial e gravimétrico, da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com razão de aquecimento de 15°C.minuto⁻¹ e fluxo de ar sintético de 25 mL.minuto⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 525°C.

4.2.8.2 Temperatura de gelatinização

A determinação da temperatura de gelatinização da fécula foi realizada em solução aquosa de fécula com 20% de amido, através da calorimetria diferencial de varredura, em equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60, com razão de aquecimento de 10°C.minuto⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 25

mL.minuto⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 150°C, baseada no trabalho de Garcia et al. (1996).

4.2.9 Microscopia dos grânulos de amido

4.2.9.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica dos grânulos de amido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1450 VP.

4.2.9.2 Microscopia ótica

O padrão de birrefringência do amido foi determinado em microscópio ótico de luz polarizada da marca Leica, modelo DM/LP com câmera digital Canon, modelo A650 IS, acoplada, de acordo com Schoch e Maywald (1956).

4.2.10 Avaliação do comportamento higroscópico da fécula

Isotermas de adsorção e dessorção de umidade foram construídas a 25 ± 1°C, a partir da relação existente entre as umidades do produto e as atividades de água (a_w) correspondentes, de acordo com Assunção e Pena (2007).

A umidade da monocamada (m_o) foi determinada para a dessorção através da equação de BET linearizada (Equação 4), proposta por Brunauer, Emmet e Teller (1938).

$$\frac{a_w}{(1 - a_w).m} = \frac{1}{m_o.C} + \frac{(C - 1)}{m_o.C} . a_w \quad \text{Equação 4}$$

Onde: m = umidade (gH₂O.100g⁻¹ b.s.); a_w = atividade de água; m_o = umidade da monocamada (gH₂O.100g⁻¹ b.s.) e C = constante relacionada com o calor de adsorção.

Foi avaliada a aplicação de oito modelos (Tabela 7) na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade da fécula, sendo utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o Qui-quadrado (χ^2) (Equação 5) e o desvio médio relativo (P) (Equação 6), para avaliar os ajustes.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (m_{\text{exp}} - m_{\text{pre}})^2}{N - n} \quad \text{Equação 5}$$

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{pre}}|}{m_{\text{exp}}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: m_{exp} = valor da umidade determinada por meio dos dados experimentais; m_{pre} = valor da umidade predita pelos modelos ajustados; N = número de observações e n = número de parâmetros do modelo.

Tabela 7 – Modelos utilizados na predição das isotermas de sorção da fécula.

Equação	Modelos	Referência
Halsey	$m = \left[\frac{-a}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{b}}$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Handerson	$m = \left[\frac{-\ln(1-a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}}$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Kuhn	$m = -\frac{a}{\ln a_w} + b$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Mizrahi	$a_w = \frac{a+m}{b+m}$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Oswin	$m = a \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^b$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Smith	$m = a - b \cdot \ln(1-a_w)$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
BET	$m = \frac{m_o \cdot c \cdot a_w}{1-a_w} \cdot \left(\frac{1-(n+1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}}{1-(1-c) \cdot a_w - c \cdot a_w^{n+1}} \right)$	PARK e NOGUEIRA (1992)
GAB	$m = \frac{m_o \cdot c \cdot k \cdot a_w}{[(1-k \cdot a_w) \cdot (1+(c-1) \cdot k \cdot a_w)]}$	MAROULIS et al. (1988)

m = umidade ($\text{gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s.); a_w = atividade de água; m_o = umidade monocamada ($\text{gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s.); a, b, c, k, n = constantes.

4.2.11 Análises Estatísticas

Para todos os resultados foram calculados média e desvio padrão. A análise de variância (ANOVA de um critério – teste F), com teste complementar de TUKEY, foi utilizada para comparação dos parâmetros para os diferentes acessos.

Os cálculos da média, desvio padrão, χ^2 , P e determinação da monocamada foram realizados com o auxílio do software MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003. As demais análises foram realizadas utilizando o software STATISTICA for Windows 5.5 (2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTO DE RAIZ POR PLANTA

O rendimento médio de raiz nas plantas estudadas pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Rendimento médio da raiz de mandiocaba por acesso.

Acesso	S. F. Bag 3 ²	Manicueira 62	Castanhal Iracema
Raiz com casca ¹	8,16	5,73	3,93
Raiz sem casca ¹	7,32	4,98	3,46

¹ kg.planta⁻¹. ² São Francisco Bag 3

O acesso São Francisco Bag 3 apresentou maior rendimento por planta, e melhor razão raiz/casca (9,71). O acesso Castanhal Iracema apresentou o menor rendimento por planta, enquanto o acesso Manicueira 62 apresentou a menor razão raiz/casca (7,64). Contudo, considerando o espaçamento de plantio recomendado por Hillocks, Thresh e Belloti (2002) (10.000 plantas.ha⁻¹) e desconsiderando o ataque de pragas e outras perdas, a produtividade das três espécies ($\geq 39,3$ ton.ha⁻¹) seria superior ao dobro da produtividade nacional, que é de 14 ton.ha⁻¹ de acordo com o IBGE (2010).

5.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS RAÍZES

Os resultados da composição centesimal da mandiocaba encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição centesimal dos três acessos de mandiocaba¹.

Acesso	S. F. Bag 3 ²	Manicueira 62	Castanhal Iracema
Umidade	92,97 ± 0,56 ^a	90,01 ± 0,76 ^b	91,01 ± 0,98 ^b
Açúcares Redutores	3,96 ± 0,06 ^a	4,67 ± 0,10 ^b	3,71 ± 0,09 ^c
Açúcares Totais	4,76 ± 0,07 ^a	5,84 ± 0,12 ^b	3,92 ± 0,04 ^c
Amido	1,95 ± 0,03 ^a	4,40 ± 0,09 ^b	1,27 ± 0,02 ^c
Proteínas	0,17 ± 0,00 ^a	0,29 ± 0,01 ^b	0,20 ± 0,01 ^c
Lipídeos	0,06 ± 0,00 ^a	0,17 ± 0,01 ^b	0,17 ± 0,01 ^b
Cinzas	0,09 ± 0,03 ^a	0,16 ± 0,03 ^a	0,17 ± 0,03 ^a
Fibras Totais	ND	ND	3,01 ± 0,11
Insolúveis	ND	ND	2,65 ± 0,09
Solúveis	ND	ND	0,36

¹ em g.100g⁻¹ de amostra (base úmida); ² São Francisco Bag 3; Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey a 5% de significância); ND – Não determinado.

O acesso São Francisco Bag 3 apresentou maior conteúdo de água, diferindo estatisticamente dos demais, porém os resultados de umidade foram superiores a 90%, nos três acessos, enquanto as variedades convencionais de mandioca apresentam valores de umidade próximos de 65% (CEREDA, 2001b; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

O acesso Manicueira 62 apresentou, em percentual, teores de açúcares (reduzidos e totais), significativamente superiores aos demais acessos, enquanto o acesso São Francisco Bag 3 apresentou o maior rendimento de açúcares por planta (290 e 350 g.planta⁻¹, respectivamente), sendo o mais indicado para a produção de xarope, entre os acessos estudados. Contudo os três acessos apresentaram altos teores de açúcares reduzidos ($\geq 3,70\%$) e totais ($\geq 3,92\%$), quando comparados aos encontrados na mandioca ($\leq 0,48\%$ de reduzidos e $\leq 0,83\%$ de totais) (OLIVEIRA; MORAES, 2009; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002). Maffra e Oliveira (2008) estudaram dois acessos de mandiocaba (São João de Pirabas e Cametá) e encontraram altos valores de açúcares totais (8,20 e 8,60%) e baixos valores de amido (0,23 e 0,41%).

Os açúcares reduzidos representaram a maior fração dos açúcares totais nos três acessos ($\geq 80\%$), estando de acordo com o observado por Carvalho et al. (2004), que citam a glicose como açúcar predominante na mandiocaba.

O teor de amido nas raízes foi no máximo de 4,40% (219 g.planta⁻¹), sendo que o Manicueira 62 apresentou o maior teor entre os acessos estudados. As variedades convencionais de mandioca apresentam mais de 29% de amido (CEREDA, 2001b; HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

Considerando a produtividade estimada de raiz do acesso Manicueira 62, por hectare (57,30 ton.ha⁻¹), o rendimento em amido deste acesso seria de 2,19 ton.ha⁻¹, enquanto o observado por Sagrilo et al. (2002) em cultivares tradicionais de mandioca foi de aproximadamente o dobro (4,5 ton.ha⁻¹), após 12 meses de plantio. Contudo, o amido obtido da mandiocaba pode ser considerado um “amido modificado natural”, por apresentar uma estrutura altamente ramificada similar à do glicogênio (CARVALHO et al. 2004).

O acesso Manicueira 62 também apresentou o maior teor de proteínas e lipídeos, não diferindo estatisticamente do acesso Castanhal Iracema em relação ao teor de lipídeos. As variedades tradicionais de mandioca

apresentam, em média, 0,53% de proteínas e 0,17% de lipídeos (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002).

O teor de cinzas da mandiocaba ($\leq 0,17\%$) foi inferior ao encontrado na mandioca (0,84%) (HILLOCKS; THRESH; BELLOTI, 2002), não havendo diferença estatística entre os acessos.

O acesso Castanhal Iracema apresentou 3,01% de fibras alimentares totais, das quais a maior parte foi de fibras insolúveis (88,03%), valor superior ao observado por Hillocks, Thresh e Belloti (2002) na mandioca (1,48%). O teor de fibras alimentares foi determinado apenas para este acesso, uma vez que somatório dos demais constituintes dos dois outros acessos já foi de 100%, indicando a inexistência de outros constituintes.

5.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS RAÍZES

Os resultados da caracterização física e físico-química das raízes podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades físicas e físico-químicas dos três acessos de mandiocaba.

Acesso	S. F. Bag 3¹	Manicueira 62	Castanhal Iracema
Sólidos solúveis ²	5,69 ± 0,12 ^a	6,29 ± 0,61 ^a	4,29 ± 0,06 ^b
Acidez ³	2,50 ± 0,03 ^a	1,85 ± 0,08 ^b	1,64 ± 0,07 ^c
pH ⁴	6,62 ± 0,02 ^a	6,83 ± 0,05 ^b	6,83 ± 0,05 ^b
a _w ⁴	0,98 ± 0,00 ^a	0,99 ± 0,00 ^b	0,99 ± 0,00 ^b
HCN livre ⁵	2,92 ± 0,08 ^a	2,98 ± 0,07 ^a	2,73 ± 0,05 ^b
HCN total ⁵	205,87 ± 4,48 ^a	198,65 ± 16,26 ^a	195,49 ± 3,67 ^a
Cor L ⁴	56,39 ± 3,56 ^a	69,17 ± 4,40 ^b	60,69 ± 1,81 ^{ab}
a ⁴	- 1,18 ± 0,07 ^a	- 0,97 ± 0,07 ^b	- 0,98 ± 0,08 ^b
b ⁴	+ 7,32 ± 0,23 ^a	+ 6,34 ± 0,44 ^a	+ 7,01 ± 0,49 ^a

¹ São Francisco Bag 3; ² °Brix; ³ meq.NaOH.100g⁻¹; ⁴ adimensional; ⁵ cianeto em mg.kg⁻¹; Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey a 5% de significância).

O acesso Castanhal Iracema apresentou o menor teor de sólidos solúveis, porém todos os acessos apresentaram teores de sólidos solúveis superiores aos açúcares totais (Tabela 9), o que pode ser atribuído à dissolução de parte da fração amilácea das raízes, nas quais, de acordo com Carvalho et al. (2004), o amido apresenta propriedades similares à do glicogênio.

O acesso São Francisco Bag 3 apresentou o menor pH (6,62) e a maior acidez (2,50 meq.NaOH.100g⁻¹), enquanto os outros acessos não diferiram

entre si no pH. Contudo todos os acessos estudados podem ser classificadas como de baixa acidez ($\text{pH} > 4,6$), de acordo com Fellows (2006). Os resultados foram próximos aos observados por Oliveira e Moraes (2009) que verificaram variações no pH (6,33 – 6,70) e acidez (1,55 – 2,70 meq.NaOH.100g⁻¹) para a mandioca, ao longo do seu cultivo.

Os acessos não apresentaram diferença significativa em relação à atividade de água (a_w). Os valores observado foram similares aos encontrados por Maffra e Oliveira (2008) (0,98 e 0,99 de a_w) em mandiocaba. Valores de atividade de água da mesma ordem de grandeza (0,98) foram encontrados por Ladeira e Pena (2009)¹ para variedades tradicionais de mandioca. Assim, a alta atividade de água não é uma característica específica da mandiocaba, mas das variedades de mandioca em geral. De acordo com Bobbio e Bobbio (2001) em atividades de água superiores a 0,90 o alimento pode se comportar como uma solução diluída, o que pode causar redução na velocidade das reações químicas e enzimáticas, contudo há um aumento no crescimento microbiano.

Os acessos apresentaram baixo teor de cianeto livre (< 3 mg.kg⁻¹), sendo que o acesso Castanhal Iracema apresentou a menor média. Contudo os três acessos apresentaram altos teores de cianeto total, caracterizando-os como venenosos ou impróprios para o consumo fresco (> 100 mg.kg⁻¹) (BOLHIUS, 1954). Lorenzi et al. (1993) avaliaram 206 acessos de mandioca destinadas ao consumo doméstico e verificaram que menos de 25% destes estiveram aptos para o consumo fresco e observaram valores de 16 a 482 mg.kg⁻¹ de cianeto total. De acordo com Cardoso et al. (2005) o teor de cianeto na raiz de mandioca pode variar de 1 a 1550 mg.kg⁻¹, contudo o processamento destas raízes pode reduzir sua toxidez.

A coordenada de cromaticidade “a” tendeu para o verde bem claro ($a > -1,20$) em todos os acessos. Essa tendência foi ligeiramente mais acentuada no acesso São Francisco Bag 3. Já na coordenada “b” os acessos tenderam para o amarelo claro ($b > +6,30$); não havendo diferença significativa entre nenhuma das amostras; assim todos os acessos apresentaram coloração creme. De

¹ LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. S. **Obtenção e caracterização da fécula de mandioca (polvilho doce) e do polvilho azedo a partir da mandioca produzida no estado do Pará.** Trabalho apresentado ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – Universidade Federal do Pará, 2009.

acordo com Carvalho, Cabral e Campos (2000) a raiz da mandioca pode apresentar várias colorações, de acordo com a variedade, podendo ser encontradas raízes brancas, cremes, amarelas e até avermelhadas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DO XAROPE

Os resultados da caracterização do xarope de mandiocaba obtido a partir do acesso São Francisco Bag 3 encontram-se na Tabela 11

Tabela 11 – Propriedades físicas e físico-químicas do xarope de mandiocaba.

Parâmetro	Média ± desvio padrão
Umidade ¹	18,20 ± 0,50
Sólidos solúveis ²	80,00± 0,30
a_w ³	0,60 ± 0,00
Açúcares redutores ¹	56,05 ± 1,43
Açúcares totais ¹	72,55 ± 1,49
Cor L ³	31,67 ± 0,51
a ³	1,83 ± 0,08
b ³	6,46 ± 0,44
Rendimento ⁴	3,22 ± 0,13

¹ g.100g⁻¹ de amostra (base úmida); ² em °Brix; ³ adimensional; ⁴ g.100g⁻¹ de raiz com casca.

O teor de sólidos solúveis, bem como o de umidade, foram ajustados para 80°Brix e 18,2%, para comparação com o xarope high maltose (VENTURINI FILHO; CEREDA, 1998) e xarope de glicose comercial (MAFFRA; OLIVEIRA, 2008).

A atividade de água (a_w) do xarope foi de 0,60. De acordo com Scott (1957) alimentos com a_w inferior a 0,6 são considerados microbiologicamente estáveis. Maffra e Oliveira (2008) obtiveram xaropes de mandiocaba com $a_w > 0,71$. Lazaridou et al. (2004) encontrou valores de a_w na faixa de 0,528 a 0,615 em méis Gregos.

O teor de açúcares redutores correspondeu a 77,26% dos açúcares totais do xarope, enquanto esse valor foi de 83,19% para as raízes do acesso São Francisco Bag 3 (Tabela 9). Isso evidencia que durante o processo de obtenção do xarope, os açúcares redutores foram perdidos em maior proporção que os não redutores. Maffra e Oliveira (2008) obtiveram xaropes com altos teores de sólidos totais ($\geq 74,6^\circ\text{Brix}$), porém com baixos teores de açúcares totais ($\leq 32,31\%$), o que foi atribuído ao alto teor de amido residual no xarope ($\geq 50,61\%$). De acordo com a literatura o teor de açúcares totais em mel

varia entre 64,20 e 81,69% (SODRÉ et al., 2007; MENDONÇA, et al., 2008; WELKE, et al., 2008).

O xarope de mandioca apresentou coloração opaca e ligeiramente amarela, com um baixo valor para a coordenada de cromaticidade b (6,46) que varia do azul (-100) ao amarelo (+100), quando comparado com o obtido por Maffra e Oliveira (2008) em xarope de mandiocaba concentrado a 65 °C (13,60) e em méis por Lazaridou et al. (2004) ($b \geq 16,91$), o que pode indicar uma menor produção de compostos corantes como as melanoidinas, que de acordo com Maillard e Gauntier (1912) *apud* Edwards (2000) ocorre com o aquecimento de soluções açucaradas em presença de aminoácidos.

O rendimento de xarope foi de 3,22% em relação a raiz com casca e 3,59% em relação a raiz sem casca. O rendimento teórico de xarope a 80°Brix por planta é de 437,50 g.planta⁻¹ para o acesso São Francisco Bag 3, enquanto o rendimento real foi de 262,72 g.planta⁻¹ (60,05%). Maffra e Oliveira (2008) obtiveram rendimentos de 7,65% para concentração a 65°C de xarope a 74,6°Brix e de 8,64% para concentração a 100 °C para xarope a 76,8 °Brix. Johnson, Padmaja e Moorthy (2009) obtiveram glicose a partir de raiz de mandioca, com rendimento de 22,65 a 25,35%, em função do processo enzimático utilizado. Considerando o alto rendimento raiz.planta⁻¹ e a disponibilidade dos açúcares sem necessidade de processo enzimático, a produção de xarope de mandiocaba com alto teor de açúcar pode ser uma alternativa viável, e pode colaborar para verticalização da produção dessa variedade.

A densidade do xarope de mandiocaba diminuiu com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 22. Os parâmetros de ajuste da Equação 1 encontram-se na Tabela 12.

A densidade do xarope a 20 °C (1,4210) foi compatível com o observado por Emmerich (1994) *apud* Gharsallaoui et al. (2008) de 1,4122 g.cm⁻³ em sacarose a 80 g.100g⁻¹ de solução aquosa. O alto valor de R² indica que a equação apresenta boa explicação para o efeito da temperatura sobre a densidade, sendo possível determinar ainda o coeficiente de dilatação volumétrica do xarope.

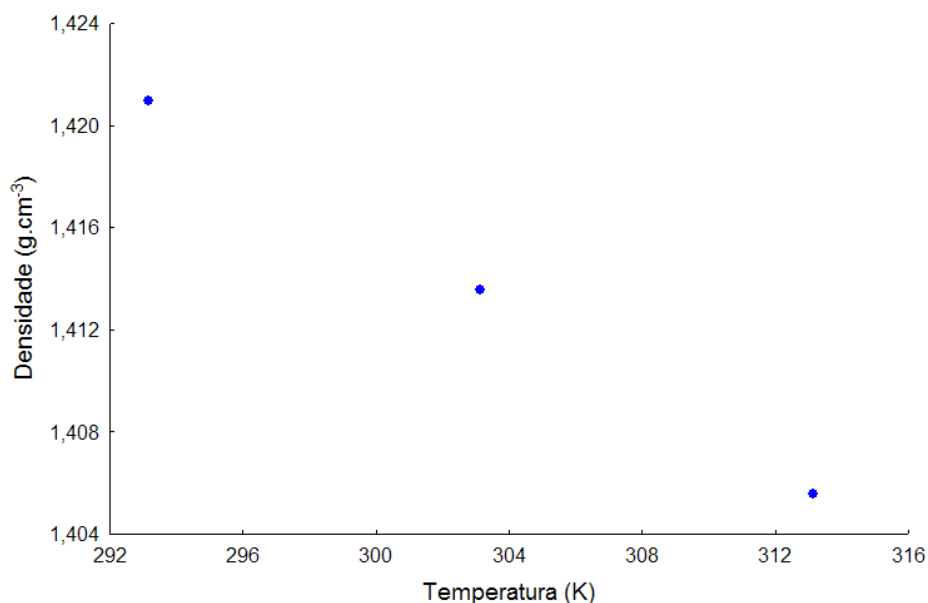


Figura 22 – Efeito da temperatura na densidade do xarope de mandioca.

Tabela 12 – Parâmetros da equação de predição da densidade em função da temperatura.

Parâmetro	Valor
α_v	$3,86 \times 10^{-04}$
v_0	0,59
R^2	0,9993

α_v = Coeficiente de dilatação volumétrica (K⁻¹); v_0 = volume a 0 K (g.cm⁻³) e R^2 = coeficiente de determinação.

5.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO XAROPE

Os resultados da caracterização reológica do xarope de mandioca podem ser encontrados na Figura 23, na qual verifica-se que a taxa de deformação apresenta influência sobre a tensão de cisalhamento. Pode-se observar, ainda, o decréscimo da inclinação das retas com o aumento da temperatura, evidenciando o efeito desta sobre as propriedades de escoamento do xarope. Ngadi e Yu (2004) observaram comportamento similar em xarope de bordo.

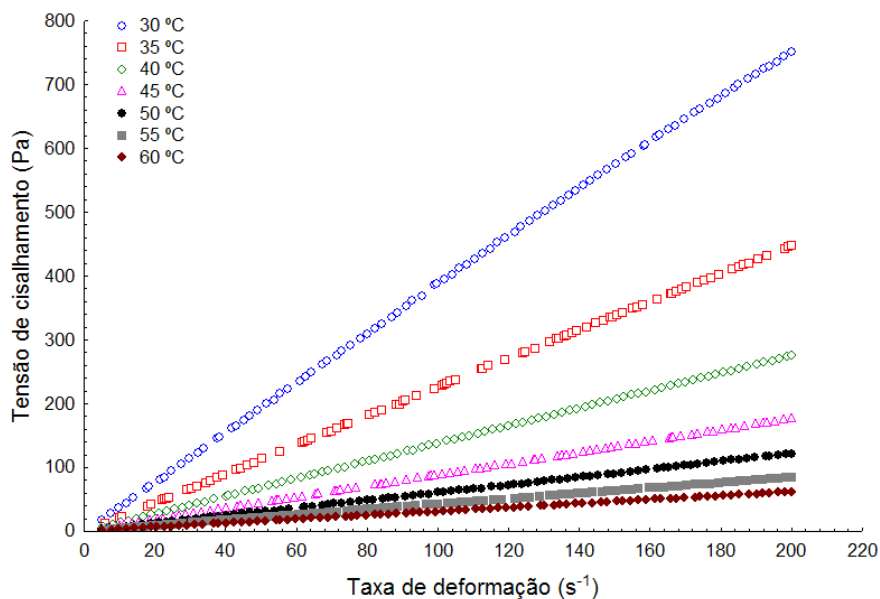


Figura 23 – Relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento para o xarope de mandioca, em diferentes temperaturas.

Na Tabela 13 encontram-se os parâmetros de ajuste dos modelos reológicas testados para descrever o comportamento do xarope.

Tabela 13 – Parâmetros reológicos e estatísticos para o xarope de mandioca.

Modelo	Parâmetro	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
Newtoniano	η (Pa.s)	3,8	2,25	1,38	0,91	0,61	0,43	0,31
	R^2	0,9997	0,9995	0,9999	0,9995	0,9998	0,9998	0,9996
	χ^2	16,038	7,0924	0,8776	1,5046	0,2054	0,1011	0,1225
Ostwald-de-Waele	K (Pa.s ⁿ)	4,19	2,44	1,45	1,04	0,64	0,44	0,34
	n	0,98	0,98	0,99	0,97	0,99	0,99	0,98
	R^2	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	0,9998
	χ^2	6,9669	0,8801	0,1952	0,1204	0,1447	0,0562	0,0638

η = viscosidade (Pa.s); K = índice de consistência (Pa.sⁿ); n = índice de comportamento; R^2 = coeficiente de determinação e χ^2 = Qui-quadrado.

O modelo Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) apresentou melhor ajuste, quando comparado com o modelo Newtoniano, apesar dos dois terem apresentado bons ajustes.

Os modelos de Herschel-Bulkley e Bingham também apresentaram bons ajustes ($R^2 > 0,99$ e $\chi^2 < 12,70$), porém apresentaram estimativas de tensão inicial negativas, o que está em desacordo com o comportamento físico esperado (STEFFE, 1992).

Os valores de n foram próximos à unidade e mantiveram-se estáveis com o aumento da temperatura, permitindo classificar o xarope como um fluido Newtoniano (STEFFE, 1992; RAO, 1999). Ngadi e Yu (2004) observaram comportamento similar para xaropes de bordo. De acordo com Quintas et al. (2006) este comportamento também é apresentado por soluções supersaturadas de sacarose.

Os valores de η e k diminuíram com o aumento da temperatura, corroborando o observado na Figura 23. A avaliação deste efeito, através da equação análoga à Lei de Arrhenius, para a viscosidade a uma taxa de deformação de 100 s^{-1} e índice de consistência pode ser observada na Tabela 14 e nas Figuras 24 e 25.

Tabela 14 – Parâmetros de Arrhenius e coeficiente de determinação para o xarope de mandiocaba.

	$E_{a\eta}$ (kJ.gmol ⁻¹)	η_0 (Pa.s)	R^2
Viscosidade	69,65	$3,10 \times 10^{-12}$	0,9966
	E_{aK} (kJ.gmol ⁻¹)	k_0 (Pa.s ⁿ)	R^2
Índice de consistência	70,46	$2,46 \times 10^{-12}$	0,9944

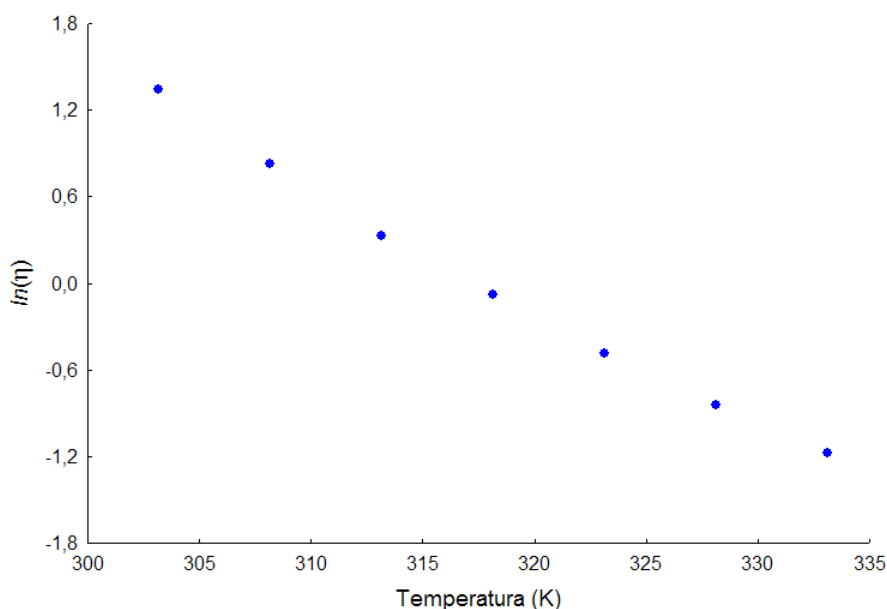


Figura 24 – Efeito da temperatura na viscosidade do xarope de mandiocaba.

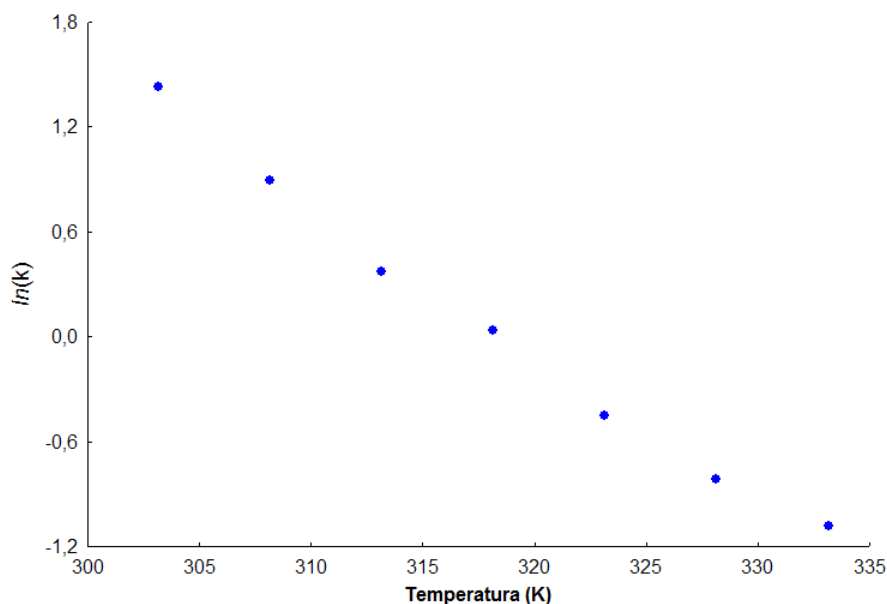


Figura 25 – Efeito da temperatura no índice de consistência do xarope de mandioca.

Os altos valores de R^2 ($> 0,99$) para as equações análogas à Lei de Arrhenius indicam que estes modelos apresentaram boa explicação para o efeito da temperatura nos parâmetros reológicos η e k , que apresentaram comportamento próximo, uma vez que o xarope apresentou comportamento Newtoniano. A energia de ativação para os dois parâmetros foi similar às encontradas para mel (de 62,16 a 105,25 kJ.gmol^{-1}) (LAZARIDOU et al., 2004; JUSZCZAK; FORTUNA, 2006; QUEIROZ et al., 2007) e superior a do xarope de bordo ($\leq 44,86$) (NGADI; YU, 2004).

5.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FÉCULA

Os resultados da caracterização físico-química da fécula encontram-se na Tabela 15.

Os valores de umidade, amido, cinzas e pH apresentaram-se dentro do estabelecido pela Instrução Normativa nº23, de 14 de dezembro de 2005, de acordo com a qual a fécula de mandioca pode ser classificada como “tipo 1”, demonstrando a alta qualidade da fécula obtida (BRASIL, 2005b).

O teor de proteínas (2,50 %) foi superior a média observada em féculas de mandioca industrializadas no Brasil, por Cereda e Vilpoux (2003) (0,18 %), enquanto os lipídeos (0,10 %) e a acidez (1,06 $\text{meq.NaOH.100g}^{-1}$) se

aproximaram dos valores citados pelos mesmos autores (0,10% e 1,24 meq.NaOH.100g⁻¹, respectivamente).

Tabela 15 – Propriedades físicas e físico-químicas da fécula de mandiocaba.

Parâmetro	Média ± desvio padrão
Umidade ¹	9,68 ± 0,06
Amido ¹	87,82 ± 1,91
Proteínas ¹	2,50 ± 0,03
Lipídeos ¹	0,10 ± 0,03
Cinzas ¹	0,06 ± 0,01
pH ²	6,42 ± 0,03
Acidez ³	1,06 ± 0,10
a _w ²	0,47 ± 0,00
Cor L ²	85,66 ± 1,08
a ²	- 0,10 ± 0,02
b ²	1,78 ± 0,04
Rendimento ¹	2,35 ± 0,09

¹ g.100g⁻¹; ² adimensional; ³ meq.NaOH.100g⁻¹.

A atividade de água da fécula (0,47) permite classificar o produto como microbiologicamente estável ($a_w < 0,6$), de acordo com a classificação de Scott (1957). Segundo Cereda e Vilpoux (2003), a a_w do povilho doce de mandioca varia de 0,62 a 0,63 e do povilho azedo de 0,65 a 0,66. Maffra e Oliveira (2008) obtiveram uma fécula com 9,38 % de umidade, 59,03% de amido e 0,32 de a_w .

A luminosidade da fécula (L = 85,66) foi muito superior à encontrada nas raízes (Tabela 10), já a coordenada de cromaticidade “a” manteve a mesma tendência para o verde bem claro (a = - 0,10), enquanto para a coordenada “b” a fécula tendeu para um amarelo mais claro que aquele observado nas raízes (b = 1,78). Essa tendência para o branco apresentada pela fécula de mandiocaba também foi verificada por Ladeira e Pena (2009)¹, para as féculas de cultivares tradicionais.

O rendimento de fécula do acesso Manicueira 62 foi de 2,35 %, enquanto Maffra e Oliveira (2008) obtiveram rendimento de 1,31% para a mandiocaba do acesso São João de Pirabas. O rendimento teórico de fécula com o mesmo teor de umidade (9,68 %) é de 242,60 mg.planta⁻¹ para o acesso Manicueira 62, porém o rendimento real foi de 134,66 mg.planta⁻¹ (55,51 %). A eficiência da extração do amido de mandiocaba pode ser considerada alta,

quando comparado a de cultivares comerciais de mandioca, pois, de acordo com Souza (2005), de 55 a 80% do amido fica retido no farelo.

5.7 ANÁLISE TÉRMICA DA FÉCULA

As análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) (Figura 26 e Tabela 16) permitem observar que durante o aquecimento da fécula de mandioca ocorrem três eventos principais de perda de massa.

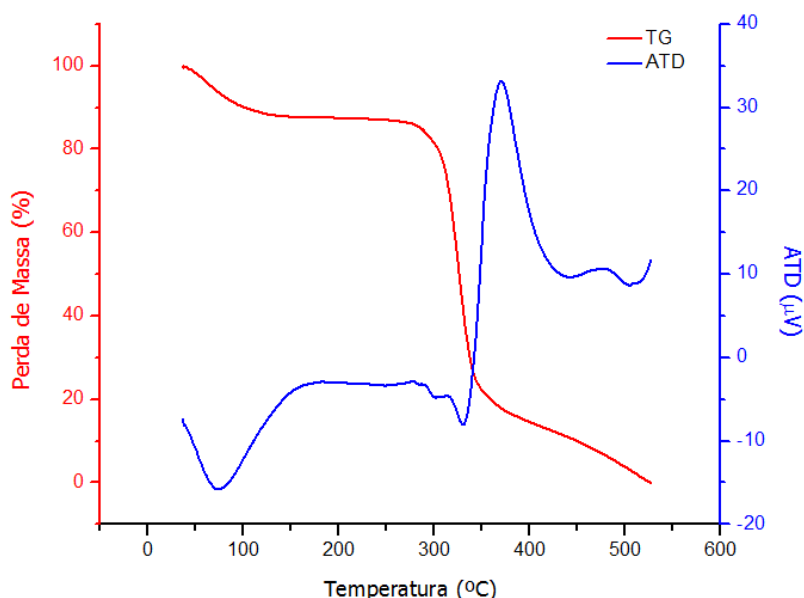


Figura 26 – Curvas de TG e ATD da fécula de mandioca.

Tabela 16 – Perdas de massa e intervalos de temperatura de desidratação e degradações da fécula de mandioca.

Desidratação		Degradações			
ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)
37 – 106	11,65 ± 0,41	308 - 340	67,22 ± 0,80	340 - 521	19,85 ± 1,35

ΔT = intervalo de temperatura (°C); Δm = perda de massa (%).

O primeiro intervalo de perda de massa que ocorre entre 37 – 106°C (ΔT_1) é um evento endotérmico que pode ser atribuído à desidratação da fécula, cuja perda de massa (Δm) é de 11,65 %, valor ligeiramente superior à umidade da fécula observada na caracterização físico-química (Tabela 15).

O segundo intervalo (ΔT_2), assim como o primeiro é um evento endotérmico, no qual ocorre a maior perda de massa (67,22 %). Segundo

Aggarwal e Dollimore (1997) esta perda está relacionada à degradação do amido e ocorre quando temperatura excede 300°C.

No terceiro intervalo (ΔT_3) a perda de massa é associada a um evento exotérmico, sendo atribuída à oxidação do material orgânico parcialmente decomposto, uma vez que não ocorre quando a análise é realizada com injeção de nitrogênio em substituição ao ar sintético (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1997). Resultados similares aos obtidos foram verificados em fécula de mandioca por Vieira (2007) e Beninca (2008).

Os resultados da calorimetria diferencial de varredura encontram-se na Figura 27 e na Tabela 17.

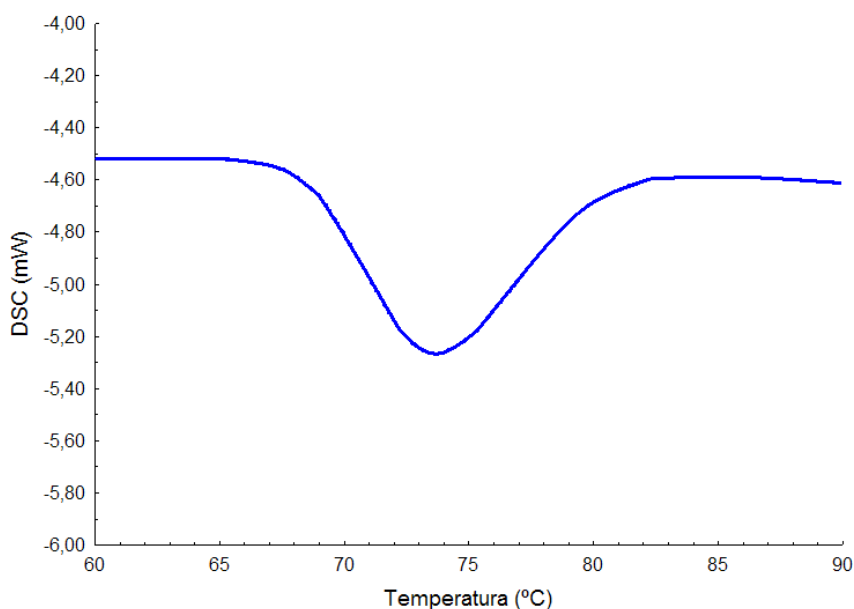


Figura 27 – Calorimetria diferencial de varredura da fécula de mandioca.

Tabela 17 – Parâmetros de gelatinização da fécula de mandioca.

T_i	T_f	T_p	ΔH_{gel}
$68,83 \pm 0,19$	$79,11 \pm 0,60$	$73,57 \pm 0,21$	$12,43 \pm 1,05$

T_i = temperatura inicial de gelatinização (°C); T_f = temperatura final de gelatinização (°C); T_p = temperatura de pico de gelatinização (°C); ΔH_{gel} = entalpia de gelatinização ($J \cdot g^{-1}$ b.s.).

Os resultados encontrados para intervalo (68,83 – 79,11 °C) e entalpia de gelatinização ($12,43 J \cdot g^{-1}$) estiveram de acordo com o observado na literatura para o amido de mandioca que ocorre em um intervalo de 52 – 85 °C e ΔH_{gel} de 12 – 16 $J \cdot g^{-1}$, contudo foi observado um deslocamento do pico de temperatura de gelatinização (73,57 °C), que de acordo com a literatura ocorre

entre 69,7 e 70,1 °C para a fécula de mandioca (GARCIA et al., 1996; CEREDA, 2001b; SAJEEV et al., 2003; ELIASSON, 2004).

5.8 MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Os grânulos de amido de mandioca são principalmente esféricos, mas podem ser encontradas formas, onde uma das superfícies é achatada formando um fosso que se estende até o hilo (ELIASSON, 2004). Cereda (2001b) nomeou essas formas de hemisféricas ou truncadas. Os grânulos de amido da fécula de mandiocabá apresentaram o mesmo comportamento, como pode ser observado na Figura 28. Maffra e Oliveira (2008) verificaram que a fécula de mandiocabá apresentou o mesmo padrão conformacional da mandioca.

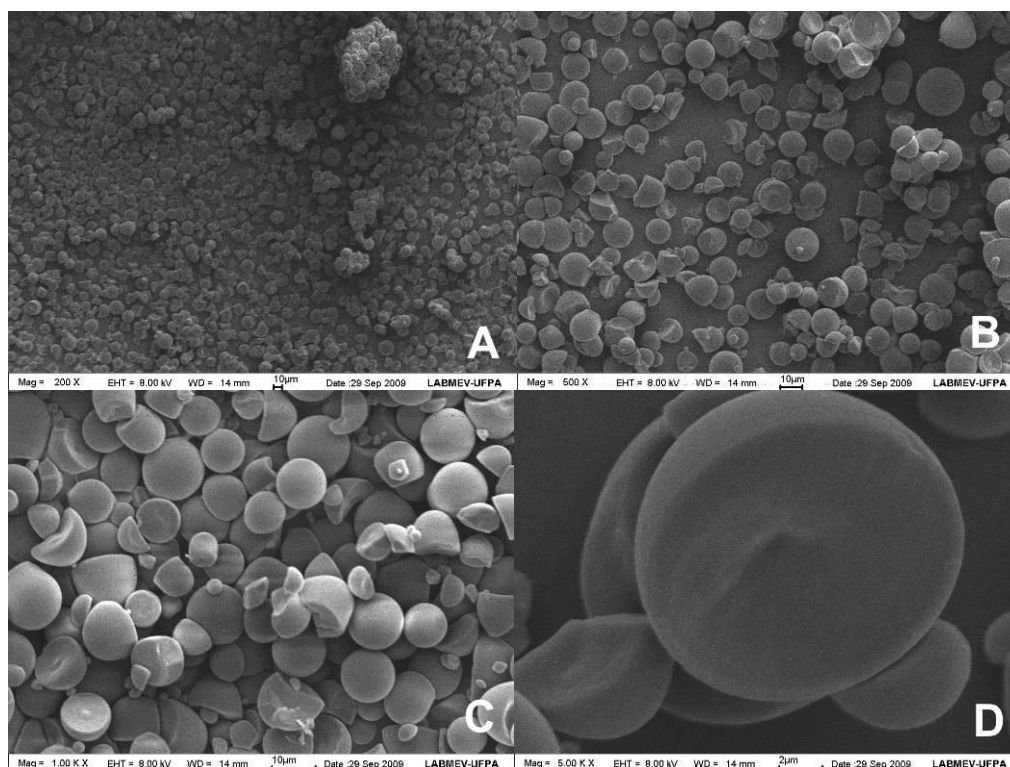


Figura 28 – Microscopia Eletrônica de varredura do amido de mandiocabá, com ampliação de 200x (A); 500x (B); 1000x (C) e 5000x (D).

O diâmetro dos grânulos de amido da fécula de mandiocabá variou de 5,96 a 16,49 μm (Tabela 18) estando na mesma faixa do encontrado na literatura para o amido de mandioca (4 – 40 μm) (FENNEMA, 1996; CEREDA, 2001b; ELIASSON, 2004), entretanto o valor médio do diâmetro foi inferior à média observada por Cereda (2001b) e Mishra e Rai (2006) em amido de mandioca (20 e 15 μm , respectivamente).

Tabela 18 – Tamanho dos grânulos de amido da fécula de mandiocaba.

Formato		Média ± d.p. ^{1,2}	Mínimo ²	Máximo ²
Esférico	Diâmetro	11,97 ± 2,68	5,96	16,49
Truncado	Altura	8,51 ± 2,44	4,83	12,79
	Diâmetro	10,75 ± 2,26	7,84	15,08

¹Desvio padrão; ² μm

As micrografias ópticas dos grânulos de amido da fécula de mandiocaba sob luz polarizada e luz comum podem ser observadas na Figura 29.

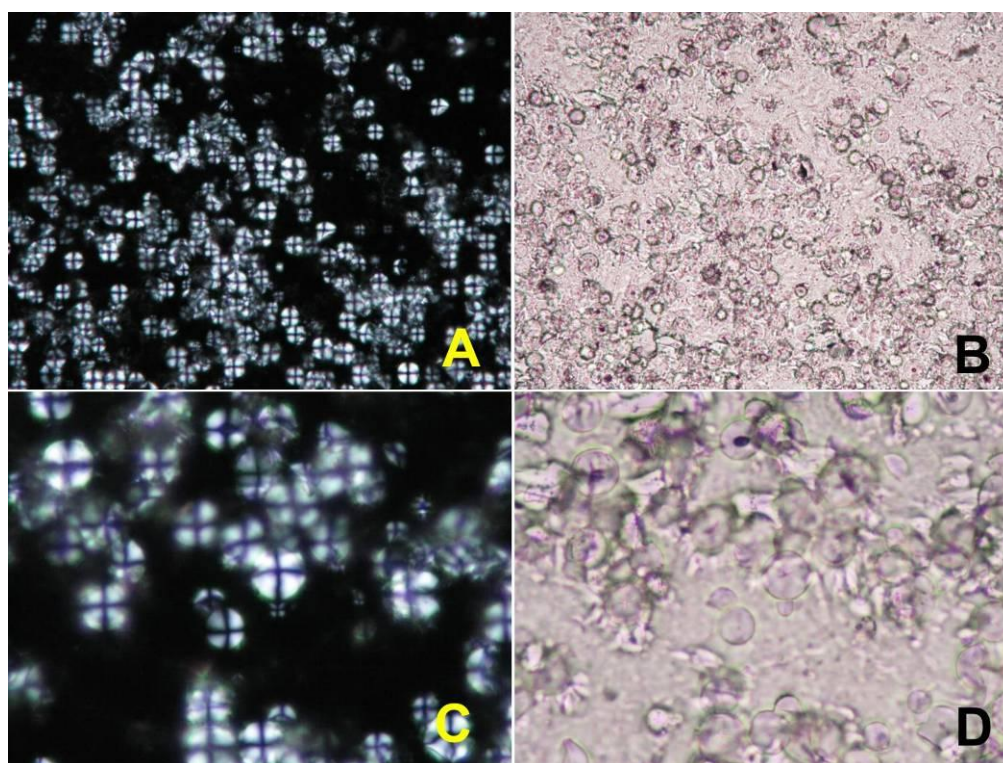


Figura 29 – Microscopia óptica do amido de mandiocaba sob luz polarizada (A e C) e luz convencional (B e D) utilizando as lentes de 20x (A e B) e 50x (C e D).

Os grânulos de amido de mandiocaba, sob luz polarizada, apresentaram uma estrutura em formato de cruz negra bem definida. Essa estrutura é usualmente denominada de Cruz de malta e é provocada pela birrefringência do amido (CEREDA, 2001b). Esse comportamento indica a presença de amilopectina, uma vez que amidos ricos em amilose não apresentam birrefringência (FENNEMA, 1996).

A birrefringência pode ser utilizada para a localização do hilo, que se encontra no centro da cruz de malta. A posição do hilo e forma da cruz é

característica para fonte amilácea, assim, a luz polarizada pode auxiliar na identificação da origem botânica da matéria-prima (CEREDA, 2001b).

O comportamento do amido de mandiocaba sob luz polarizada (cruz bem definida, hilo central e ausência de estrias) foi similar ao encontrado na literatura para amido proveniente de variedades de mandioca convencionais (CEREDA, 2001b; MISHRA; RAI, 2006).

5.9 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICA DA FÉCULA

As isotermas de adsorção e dessorção de umidade para a fécula de mandiocaba, obtidas a 25°C, podem ser observadas na Figura 30.

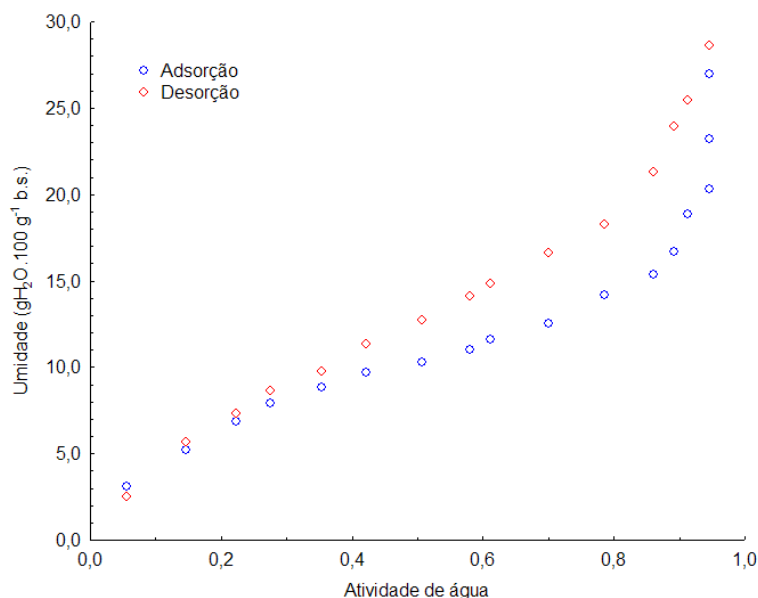


Figura 30 – Isotermas de adsorção e dessorção da fécula de mandiocaba a 25°C.

Pode-se perceber que as isotermas apresentaram formato sigmóide. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985) classifica esse comportamento como isoterma do tipo II. Esse comportamento também foi observado em fécula de mandioca por Chatakanonda, Dickinson e Chinachoti (2003) e para a fécula gelatinizada de mandioca por Perdomo et al. (2009).

Observando as curvas de adsorção e dessorção é possível visualizar claramente que os gráficos não se sobrepõem. Esse fenômeno é conhecido como histerese e a fécula de mandiocaba apresenta padrão de histerese similar ao do tipo E (tipo H2) IUPAC (1985). A histerese geralmente ocorre até

a região de monocamada, contudo em alguns casos pode se estender a atividade de água zero (LABUZA, 1968).

Ainda de acordo com Labuza (1968) o aquecimento do amido aumenta a quantidade de amido cristalino impenetrável à água, em função do amido amorfo. Isso torna a superfície de adsorção menor, o que significa menor adsorção de água, o que pode ter potencializado o fenômeno da histerese.

A isoterma de adsorção passa a apresentar um comportamento exponencial a partir de uma atividade de água de 0,7; que corresponde a uma umidade relativa de 70%, no ambiente em equilíbrio. De acordo com Assunção e Pena (2007) isso indica que o produto requer maiores cuidados ao ser exposto a ambientes com umidades relativas superiores a este nível, pois estará mais susceptível a umidificação e mais propício a deteriorações causadas por reações indesejáveis e proliferação de microorganismos. A fécula pode ser considerada microbiologicamente segura ($a_w < 0,6$), de acordo com a classificação de Scott (1957), enquanto a umidade for inferior a 11,70 $\text{gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s..

Os parâmetros de ajuste para a equação de BET linearizada aplicada à dessorção encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros da equação de BET linearizada para a dessorção da fécula de mandioca a 25°C.

Parâmetro	Valor
m_0	8,74
C	6,65
R^2	0,9916

m_0 = umidade de monocamada ($\text{gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s.); C = constante relacionada com o calor de adsorção; R^2 = coeficiente de determinação.

O valor de R^2 próximo da unidade, observado para o ajuste da equação de BET linearizada, indica que este modelo apresenta boa explicação para o comportamento de dessorção na região de monocamada. O valor de umidade da monocamada (m_0) ($8,74 \text{ gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s.) corresponde a uma atividade de água de aproximadamente 0,3.

De acordo com o valor da m_0 o processo de secagem da mandioca não deve ser conduzido a umidades inferiores a 8,74, pois na região de monocamada a água está mais fortemente ligada que na região de

multicamadas (SALWIN, 1963), demandando um maior consumo de energia para ser eliminada (GUERRA; NEVES; PENA, 2005).

Os parâmetros estatísticos dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de sorção da fécula encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros dos ajustes dos modelos aos dados de adsorção e dessorção da fécula de mandioca a 25°C.

Modelo	Adsorção			Dessorção		
	R ²	P (%)	χ ²	R ²	P (%)	χ ²
Halsey	0,9847	8,5	0,69	0,9531	19,2	2,94
Handerson	0,9751	8,2	1,11	0,9949	4,0	0,32
Kuhn	0,8871	22,5	5,05	0,7953	37,7	12,84
Mizrahi	0,8563	23,2	5,35	0,8216	38,6	13,30
Oswin	0,9963	3,3	0,16	0,9849	10,8	0,94
Smith	0,9868	7,6	0,59	0,9704	15,5	1,86
BET	0,9581	9,9	2,00	0,9757	8,2	1,65
GAB	0,9884	5,3	0,55	0,9929	4,5	0,48

R² = coeficiente de determinação; P = erro médio relativo; χ² = qui-quadrado.

Com exceção dos modelos de Kuhn e Mizrahi, os modelos utilizados apresentaram altos valores de R² (> 0,95) e baixos valores de χ² (≤ 2,94), contudo apenas o modelo de Oswin (para a adsorção) e os modelos de Handerson e GAB (para a dessorção) obedeceram o critério utilizado e proposto por Lomauro et al. (1985) (P < 5 %), para definir um bom ajuste. Vale ressaltar que o modelo de GAB também poder ser utilizado para predizer a isoterma de adsorção do produto, por apresentar um valor de P (5,3 %) muito próximo ao recomendado pelos autores. Perdomo et al. (2009) constataram a aplicabilidade dos modelos de Handerson, Smith e GAB na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade da fécula gelatinizada de mandioca.

De acordo com Lewicki (1997), quando os parâmetros estimados pela equação de GAB obedecem certas condições ($5,67 \leq c \leq \infty$ e $0,24 < k \leq 1$) a determinação da monocamada pode ser feita com variação máxima de ± 15,5% do valor da monocamada estimado por BET. Valores de c e k, estimados pelo modelo de GAB dentro do intervalo acima referido (c = 27,72 e k = 0,81 para a adsorção e c = 12,62 e k = 0,73 para a dessorção), indicam que

o valor de m_0 predito pelo modelo de GAB para a dessorção ($8,71 \text{ gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s.) é confiável.

A umidade de monocamada estimada através do modelo de GAB no intervalo de temperatura de 25 a 45°C para fécula de mandioca variou de 5,8 a $6,4 \text{ gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}$ (SANNI; ATEREN; KUYE, 1997) e para fécula gelatinizada de mandioca no intervalo de 5 a 45°C variou de 0,06 a $0,13 \text{ gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s. (PERDOMO et al., 2009). A umidade de monocamada da fécula de mandioca pode variar, ainda, de acordo com a época de plantio da mandioca de 7,93 a $8,30 \text{ gH}_2\text{O} \cdot 100\text{g}^{-1}$ b.s. (CHATAKANONDA; DICKINSON; CHINACHOTI, 2003), quando estimada pelo modelo de GAB.

6 CONCLUSÕES

Os acessos estudados apresentaram alto rendimento de raiz por planta. Porém apresentaram altos teores de cianeto, o que os torna impróprios para o consumo fresco, indicando a necessidade de processamento das raízes. Além disso, as raízes apresentaram baixa acidez e alta atividade de água, podendo ser consideradas susceptíveis à degradação caso não utilizadas logo após a colheita ou submetidas a processos tecnológicos adequados.

Os três acessos apresentaram altos teores de açúcares, quando comparados a variedades convencionais de mandioca, justificando o uso destes para a produção de concentrado açucarado, principalmente do acesso São Francisco Bag 3 que apresentou o maior rendimento por planta. Além disso, o acesso Manicueira 62 apresentou maior teor de amido entre os acessos estudados, sendo o mais adequado para a produção de fécula.

O uso da mandiocaba pode ser uma alternativa viável para a produção de xarope com alto teor de açúcar (> 72%). No qual o efeito da temperatura sobre a densidade pôde ser estimado por um modelo matemático, possibilitando a predição da densidade do xarope em diferentes temperaturas, bem como o coeficiente de dilatação volumétrica. O xarope de mandiocaba comportou-se como fluido Newtoniano na faixa de temperatura de 30 a 60°C, não apresentando variação de viscosidade com o aumento da taxa de deformação. O efeito da temperatura sobre a viscosidade e o índice de consistência do xarope de mandiocaba pôde ser avaliado por equações análogas à Lei de Arrhenius, observando-se o decréscimo de ambos com o aumento da temperatura.

A fécula obtida a partir da mandiocaba atendeu a legislação brasileira vigente, podendo ser classificada com “fécula tipo 1”. Os grânulos de amido da fécula apresentaram propriedades térmicas e morfológicas similares às encontradas na literatura para a fécula de mandioca. A fécula apresentou, ainda, baixa atividade de água podendo ser considerada estável microbiologicamente. E o modelo de GAB pode ser utilizado com excelente precisão na predição das isothermas de adsorção e dessorção de umidade da fécula de mandiocaba a 25°C.

7 REFERÊNCIAS

AACC (American Association of Cereal Chemists). **Approved Methods of the AACC**, 8 ed. St. Paul: AACC, 1983.

ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca). **Segmentação do Mercado de Amido de Mandioca - Ano 2008**. Disponível em:
<http://www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu2/mercado_2008.php&menu=2&item=3>. Acesso em 04 fev. 2010.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. **Thermochimica acta**, Amsterdam, v. 291, p. 65-72, 1997.

ALBUQUERQUE, M. **A mandioca na Amazônia**. Belém: SUDAM, 1969. 222p.

AOAC (Association of Official Analytical Chemistry). **Official method of analysis of AOAC**. 16 ed. Gaithersburg: AOAC, 1997. 1141p.

ASSUNÇÃO, A. B.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do resíduo seco de camarão-rosa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 786-793, 2007.

BAYAMA, C. **Tecnologia do açúcar**. Rio de Janeiro: Americana, 1974. 272p.

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados em diferentes fontes botânicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2008.

BLIGH, E. G; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**, Ottawa, n.37, p. 911-917, 1959.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimento**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2003. 238p.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2001. 143p.

BOLHUIS, G. G. The toxicity of cassava roots. **Netherlands Journal of agricultural Science**, Wageningen, v. 2, n. 3, p. 176-185, 1954.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]** Brasília, p.135, dez. 2005a. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº23, de 14 de dezembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Produtos Amiláceos derivados da raiz da

mandioca. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]** Brasília, p.5, dez. 2005b. Seção 1.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.60, p. 309-319, 1938.

CARDOSO, A. P.; MIRIONE, E.; ERNESTO, M.; MASSAZA, F.; CLIFF, J.; HAQUE, M. R.; BRADBURY, J. H. Processing of cassava roots to remove cyanogens. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 18, p. 451–460, 2005.

CARDOSO, E. M. R.; CARVALHO, L. J. C. B.; AGOSTINI, M.A.V. Sugary cassava (*Manihot esculenta* Crantz): Preliminary morphological characterization and agronomic evaluation. **Resumo expandido**. In: Sixth International Scientific Meet of the Cassava Biotechnology Network. Cali. Sixth International Scientific Meet of the Cassava Biotechnology Network. Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical, 2004.

CARVALHO, L. J. C. B. Etanol de mandioca doce. **Revista Pesquisa FAPESP**, v. 144, fev. 2008. Entrevista.

CARVALHO, L. J. C. B.; CABRAL, G. B.; CAMPOS, L. **Raiz de reserva de mandioca: um sistema biológico de múltiplas unidades**, n44. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2000. 16p.

CARVALHO, L. J. C. B.; SOUZA, C. R. B.; CASCARDO, J. C. M.; BLOCH JUNIOR, C.; CAMPOS, L. Identification and characterization of a novel cassava (*Manihot esculenta* Crantz) clone with high free sugar content and novel starch. **Plant Molecular Biology**, Dordrecht, v.56, p. 643–659, 2004.

CEBALLOS, H.; SÁNCHEZ, T.; DENYER, K.; TOFIÑO, A. P.; ROSEIRO, E. A.; DUFOUR, D.; SMITH, A.; MORANTE, N.; PÉREZ, J. C.; FAHY, B. Induction and Identification of a Small-Granule, High-Amylose Mutant in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 56, p. 7215–7222, 2008.

CEBALLOS, H.; SÁNCHEZ, T.; MORANTE, N.; FREGENE, M.; DUFOUR, D.; SMITH, A. M.; DENYER, K.; PÉREZ, J. C.; CALLE, F. MESTRES, C. Discovery of an Amylose-free Starch Mutant in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 55, p. 7469-7476, 2007.

CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada)/ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca), **Produção brasileira de amido de mandioca 1990 a 2007**. Disponível em: <http://www.abam.com.br/prod_bra_9007.php>. Acesso em 03 dez. 2008a.

CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada)/ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca), **Produção de amido por estado 2007**. Disponível em: <http://www.abam.com.br/prod_amido_est_2007.php>. Acesso em 03 dez. 2008b.

CEREDA, M. P. (Coord.). **Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. v.2. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 540p. (Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas).

CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a. 340p. (Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas).

CEREDA, M. P. (Coord.). **Propriedades gerais do amido**. v.1. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b. 221p. (Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas).

CEREDA, M. P.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de determinação de amido por digestão ácida em microondas. **Revista da Associação Brasileira dos Produtores de Amido de mandioca**, Paranaíba, v. 2, p. 29, 2004.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. (Coord.). **Tecnologia, uso e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. v.3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711p. (Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas).

CHATAKANONDA, P.; DICKINSON, L. C.; CHINACHOTI, P. Mobility and distribution of water in cassava and potato starches by ¹H and ²H NMR. **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 51, p. 7445-7449, 2003.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 – a review. **Journal of Food Technology**, Oxford, v.13, n.2, p.159-174, 1978.

CHISTÉ, R. C. **Estudo das propriedades físico-químicas e microbiológicas na produção da farinha de mandioca dos grupos seca e d'água, subgrupo fina, tipo 1**. Tese de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia Agroindustrial). Universidade do Estado do Pará. Belém, 2006. 67p.

CUI, S.W. **Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications**. Boca Raton: CRC, 2005. 440p.

EDWARDS, W. P. **The science of sugar confectionery**. Essex: Royal Society of Chemistry, 2000. 166p.

EL-DASH, M.R.; MAZZARI, R.; GERMANI, R. **Tecnologia das farinhas mistas: uso de farinha de trigo e mandioca para produção de pães**. Brasília: EMBRAPA, 1994. 88p.

ELIASSON, A. C. **Starch in food: structure, function and applications**. Boca Raton: CRC, 2004. 597p.

ELIASSON, A.C. (Ed.) **Carbohydrates in food**. 2 ed. Boca Raton: CRC, 2006. 563p.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), **mandioca e fruticultura tropical**, Disponível em:

<http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=perguntas_e_respostas-mandioca.php#botanica>. Acesso em 25 nov. 2008.

ESSERS, A. J. A. **Manual “Assay for the cyanogen content in cassava products”**. Wageningen: Wageningen University, 1993. 9p. (Preliminary Version).

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), **FAOSTAT**, Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 04 fev. 2010.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: princípios e prática**. 2ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602p.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de alimentos). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2004. 83p.

FENNEMA, O.R. (Ed.) **Food chemistry**. 3 ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996. 1069p.

FUCCILLO, D.; SEARS, L.; STAPLETON, P. (Ed.). **Biodiversity in Trust**. Cambridge: Cambridge University, 1997. 371p.

FUKUDA, W.M.G.; SILVA, S.O.; PORTO, M.C.M. **Caracterização e Avaliação de Germoplasma de Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. Cruz das Almas: EMBRAPA, 1997. 161p. (EMBRAPA-CNPMPF. Catálogo).

FUKUDA, W.M.G.; IGLESIAS, C.; SILVA, S.O. **Melhoramento de mandioca**. Cruz das Almas: EMBRAPA, 2003.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; LOURDIN, D.; BULEON, A.; BIZOT, H.; OLLIVON, M. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. **Journal of thermal analysis**, Londres, v. 47, p. 1213-1228, 1996.

GEANKOPLIS, G. J. **Processos de transporte y operaciones unitarias**. 3 ed. Guadalajara: CECOSA, 1998. 1009p.

GHARSALLAOUI, A.; ROGÉ, B.; GE'NOTELLE, J.; MATHALOUTHY, M. Relationships between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions. **Food Chemistry**, Londres, v. 106, p. 1443–1453, 2008.

GUERRA, R. B.; NEVES, E. C. A.; PENA, R. S. Caracterização e processamento de leite bubalino em pó em secador por nebulização. **Ciência e tecnologia de alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 443-447, 2005.

GUIMARÃES, M.R.N.; BATALHA, M.O. Desenvolvimento e novas tendências do setor sucroalcooleiro. **Anais do XVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Gramado, 1997.

HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of food engineering**, 2 ed.. Boca Raton: CRC, 2007. 1023 p.

HILLOCKS, R.J; THRESH, J.M; BELLOTI, A.C. **Cassava: biology, production and utilization**. Nova Iorque: CABI, 2002. 332p.

IBGE, **Servidor de arquivos**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/>. Acesso: 04 fev. 2010.

ISBU. **Starch**. Disponível em: <<http://www.isbu.ac.uk/water/hysta.html>>. Acesso: 16 dez. 2008.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas / solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JOHNSON, R.; PADMAJA, G. MOORTHY, S. N. Comparative production of glucose and high fructose syrup from cassava and sweet potato roots by direct conversion techniques. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, p. 616-620, 2009.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T. Rheology of selected Polish honeys. **Journal of food engineering**, Essex, v. 75, p. 43–49, 2006.

KALETUNC, G.; BRESLAUER, K.J. **Characterization of cereals and flours: properties, analyses and applications**. Boca Raton: CRC, 2003. 620p.

KIM, Y.S.; WIESENBERN, D.P.; ORR, P.H.; GRANT, L.A. Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry. **Journal of food science**, Chicago, v.60, n5, p. 1060-1065, 1995.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, Chicago, v. 22, n. 3, p. 263-272, 1968.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C. G.; BACANDRITSOS, N.; SABATINI, A. G. Composition, thermal and rheological behavior of selected Greek honeys. **Journal of food engineering**, Essex, v. 64, p. 9-21, 2004.

LEES, R.; JACKSON, B.B. **Sugar confectionery and chocolate manufacture**. Suffolk: Edmundsbury, 1973. 379p.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International journal of food science and technology**, Oxford, v. 32, p. 553 – 557, 1997.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part II: milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.18, n.2, p.118-124, 1985.

LORENZI, J. O.; RAMOS, M. T. B.; MONTEIRO, D. A.; VALLE, T. L.; GODOY JÚNIOR, G. Teor de ácido cianídrico em variedades de mandioca cultivadas

em quintais do estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 52, n. 2, p. 1- 5, 1993.

MAFFRA, A. C. C.; OLIVEIRA, M. S. F. **Mandiocaba**: caracterização física, físico-química e obtenção de concentrado açucarado. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal do Pará, 2008. 67p.

MARAFANTE, L. J. **Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar**. São Paulo: Ícone, 1993. 148p.

MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; ARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Application of the GAB model to the sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 7, n. 1, p. 63-70, 1988.

MENDONÇA, K.; MARCHINI, L. C. SOUZA, B. A.; ALMEIDA-ANCLETO, D.; MORETI, A. C. C. Caracterização físico-química de amostras de méis produzidas por *Apis mellifera* L. em fragmento de cerrado no município de Itirapina, São Paulo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 6, p. 1748-1753, 2008.

MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003. **Microsoft Office Standard Edição 2003 para Alunos e Professores**. Quito (Equador): SIGNUM Cia. Ltda., 2002.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food hydrocolloids**, Oxford, v. 20, p. 557–566, 2006.

MOTA, M.G.C. **Melhoramento e produção da mandioca no Estado do Pará**: alternativas tecnológicas para pequenos produtores de base familiar. Belém: PROEX/UFRA, 2006.

NASSAR, N.M.A. Mandioca: opção para a fome, estudos e lições no Brasil e no mundo. **Revista de divulgação científica da SBPC**, Rio de Janeiro, v.39, 2006.

NELSON. D.L; COX, M.M. **Lehninger**: principles of biochemistry. 4 ed. Nova lorque: Freeman, 2005. 1119p.

NGADI, M. O.; YU, L. J. Rheological properties of Canadian maple syrup. **Canadian biosystems engineering**, Saskatoon, v. 46, p. 315-318, 2004.

OLIVEIRA, G. **Holosídeos**. Disponível em: <<http://www.geocities.com/bioquimicaplicada/Carboidratospolissacarideos.htm>> . Acesso: 12 dez. 2008.

OLIVEIRA, M. A.; MORAES, P. S. B.. Avaliação das características físico-químicas e da produtividade da mandioca cultivar IAC 576-70 em diferentes épocas de colheita. In: XIII Congresso Brasileiro de Mandioca, 2009, Botucatu. **RAT - Revista Raízes e Amidos Tropicais**. Botucatu: CERAT/UNESP. v. 5, p. 821-825, 2009.

ORDÓÑEZ, J.A. (Org.). **Tecnologia de alimentos**. v.1. Porto Alegre: Artmed, 2005. 294p.

PADONOU, W.; MESTRES, C.; NAGO, M.C. The quality of boiled cassava roots: instrumental characterization and relationship with physicochemical properties and sensorial properties. **Food Chemistry**, Londres, v.89, p. 261–270, 2005.

PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. Modelos para ajuste de isotermas de sorção de alimentos. **Engenharia Rural**, Piracicaba, v.3, n.1, p.80-6, 1992.

PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E. MÜLLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, p. 305-313, 2009.

QUEIROZ, A. J. M.; FIGUERÊDO, R. M. F.; SILVA, C. L.; MATA, M. E. R. M. C. Comportamento reológico de méis de florada de silvestre. **Revista Brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 190-194, 2007.

QUINTAS, M.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M.; CUNHA, R. L. Rheology of supersaturated sucrose solutions. **Journal of food engineering**, Essex, v. 77, p. 844-852, 2006.

RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods principles and applications**. Maryland: Aspen, 1999. 441 p.

REVISTA NOSSO PARÁ, Manicuera e gengibirra. Belém, ano 2, n7, 1998.

RICKARD, J.E.; BEHN, K.R. Evaluation of acid and enzyme hydrolytic methods for the determination of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Londres, v.41, n.4, p.373-379, 1987.

ROBINSON, R.A. **Amateur plant breeder handbook**. Fergus: ShareBooks, 2004. 268p.

SAGRILO, E.; VIDIGAL-FILHO, P. S.; PEQUENO, M. G.; SCAPIM, C. A.; GONÇALVES-VIDIGAL, M. C.; MAIA, R. R.; KVITSCHAL, M. V. Efeito da época de colheita no crescimento vegetativo, na produtividade e na qualidade de raízes de três cultivares de mandioca. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, 115-125, 2002.

SAJEEV, M. S.; MORTHY, S. N.; KAILAPPAN, R.; RANI, V. S. Gelatinisation characteristics of cassava starch settled in the presence of different chemicals. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 55, p. 213–221, 2003.

SALWIN, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. **Food Technology**, Chicago, v. 17, n. 9, p. 1114-1121, 1963.

SANNI, L. O.; ATEREN, C.; KUYE, A. Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 34, p. 203 – 212, 1997.

SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. **Advents Food Research**, v.7, p.83-127, 1957.

SERRA, A.B. (Coord.). **Prospecção de mercado para mandioca e derivados na Região do Médio Mearim**. São Luiz: SEBRAE, 2006. 40p.

SODRÉ, G. S.; MARCHINI, L. C.; MORETI, A. C. C. C.; OTSUK, I. P.; CARVALHO, C. A. L. Caracterização físico-química de amostras de méis de *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae) do Estado do Ceará. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 1139-1144, 2007.

SOUZA, L. S. (Ed.). **Processamento e utilização da mandioca**. Brasília: EMBRAPA, 2005.

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, São Carlos, v.10, n.1, 2000.

STATISTICA for Windows 5. 5. **Computer program manual**. Tulsa: StatSoft, Inc., 2000.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2 ed. East Lansing: Freeman, 1992. 418p.

SUN, D.W. (Ed). **Infrared spectroscopy for food quality analysis and control**. Burlington: Academic Press, 2009.

TAYLOR, N.; CHAVARRIAGA, P.; RAEMAKERS, K., SIRITUNGA, D.; ZHANG, P. Development and application of transgenic technologies in cassava. **Plant Molecular Biology**, Dordrecht, v.56, p. 671–688, 2004.

TOMASIK, P. **Chemical and functional properties of food saccharides**. Boca Raton: CRC, 2004. 399 p.

UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar). **Setor Sucroenergético: cultivo da cana hoje**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/default.asp?cchCode={C2B8C535-736F-406B-BEB2-5D12B834EF59}>> Acesso em 13 dez. 2008.

VENTURINI FILHO, W. G.; CEREDA, M. P. Hidrolisado de fécula de mandioca como adjunto de malte na fabricação de cerveja: avaliação química e sensorial. **Ciência e tecnologia de alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 42-47, 1998.

VIEIRA, J. C. **Caracterização e utilização da fécula de mandioca produzida no Pará para o beneficiamento de produtos de panificação**. 2007. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

WELKE, J. E.; REGINATTO, S.; FERREIRA, D. VICENZI, R. SOARES, J. M. Caracterização físico-química de méis de *Apis mellifera* L. da região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 6, p. 1737-1741, 2008.