

Parces

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Yoon Kil Chang e aprovada pelo Conselho Julgador em 03.05.89.

Campinas, 13 de maio de 1989.



Presidente da Banca

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO, UMIDADE E TEMPERATURA NA HIDRÓLISE DE AMIDO DE MANDIOCA POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA, VISANDO A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL.

YOON KIL CHANG

Engenheiro de alimentos.

12/89

Prof. Dr. Ahmed A. El-Dash

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*A*

*Ah Ryou Tak*

*Alexandre*

*Natacha*

*Meus pais*

*Meus sogros*

*irmãos*

*cunhados*

**Com carinho e amor**

## AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua profunda gratidão ao professor Dr. Ahmed A. El-Dash, pela dedicação e profissionalismo demonstrados durante a orientação deste trabalho.

Agradece também:

À FEA, pelas condições oferecidas para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos colegas Dr. Rogério Germani, Prof. Dr. Renato Cruz, Dr. Fernando M. Bustos e Eng<sup>o</sup>. Eduardo San Martin por toda colaboração prestada.

Ao Prof. Dr. Kil Jin Park pelo apoio constante, na realização do trabalho.

À Inês Carvalho de Azevedo, pelo auxílio no trabalho estatístico.

À Lorenz Nacional Ind. Ltda. , pelo fornecimento da matéria-prima.

À Micronal S.A. pelo apoio e assistência na realização da análise cromatográfica.

À ABIA , pelo auxílio financeiro na impressão da tese.

Em especial ao Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA) - EMBRAPA, por ter permitido a finalização do trabalho experimental, enquanto o autor trabalhava como consultor.

## ÍNDICE

	PÁGINA
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE APÊNDICES.....	xvii
RESUMO.....	xix
SUMMARY.....	xxii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
A. O USO DO ÁLCOOL COMO COMBUSTÍVEL.....	4
1. Aspectos gerais.....	4
2. Evolução do uso de álcool no Brasil.....	4
B. MANDIOCA : MATÉRIA--PRIMA PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL.....	6
1. Origem e produção.....	6
2. Composição química da raiz de mandioca.....	7
3. Potencialidade da mandioca para produção de álcool.....	8
C. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MANDIOCA....	12
1. Processo convencional.....	12
a. Preparação.....	12
i. Lavagem e descascamento.....	12
ii. Trituração.....	12
b. Cozimento (Gelatinização e Liquefação)..	12
c. Sacarificação.....	18
d. Fermentação e destilação.....	18
2. Processo não convencional.....	19

	PÁGINA
D. ASPECTOS GERAIS SOBRE O PROCESSO DE EXTRUSÃO...	22
1. Efeito do processo de extrusão sobre o amido	22
a. Gelatinização do amido.....	23
b. Hidrólise do amido.....	25
c. Índice de absorção da água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA).....	28
d. Viscosidade da pasta de amido.....	30
e. Estrutura cristalina do amido.....	31
2. Efeito do processo de extrusão na sacarifica ção do amido.....	32
E. PRODUÇÃO DE ETANOL POR FERMENTAÇÃO DO AMIDO EXTRUSADO.....	37
III. MATERIAL E MÉTODOS	41
A. MATERIAL.....	41
1. Matéria-prima.....	41
2. Reagentes.....	41
B. MÉTODOS.....	42
1. Composição química da matéria-prima.....	42
a. Umidade.....	42
b. Proteína.....	42
c. Amido.....	42
d. Fibra.....	42
e. Gordura.....	43
f. Cinza.....	43
2. Extrusão do amido.....	43
a. Extrusor.....	43
b. Preparação das amostras.....	44

i. Condicionamento normal do amido de mandioca.....	44
ii. Condicionamento com ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	45
c. Determinação do fluxo de alimentação.....	46
d. Processamento.....	48
3. Análise Estatística.....	49
a. Delineamento Experimental.....	49
b. Análise dos resultados.....	53
4. Propriedades físico-químicas do amido de mandioca extrusado.....	55
a. Extrutura cristalina do amido.....	55
i. Difração de Raio-X.....	55
ii. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	55
iii. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	56
b. Viscosidade.....	57
i. Viscosidade da pasta a frio (25°C)....	57
ii. Viscosidade a quente (95°C).....	57
c. Índice de absorção da água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA).....	57
d. Açúcares redutores.....	58
e. Distribuição de peso molecular (PM) do amido de mandioca extrusado.....	59
f. Taxa de expansão.....	60
g. Teste de dureza.....	60

	PÁGINA
5. Torque.....	61
6. Energia.....	61
7. Fermentação.....	62
a. Preparação das amostras e determinação de CO <sub>2</sub> durante a fermentação.....	62
b. Determinação do teor de álcool.....	64
c. Rendimento de conversão de amido a etanol	64
 IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 65
A. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MANDIOCA.....	66
B. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO, UMIDADE DE MA- TÉRIA-PRIMA E TEMPERATURA DE EXTRUSÃO NAS PRO- PRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO DE MANDIOCA PRODUZIDO POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA.....	68
1. Extrutura cristalina do amido.....	68
a. Difração de Raio-X.....	68
b. Calorimetria Diferencial de Varredura	70
c. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	72
2. Viscosidade da pasta a frio (25°C).....	78
3. Viscosidade da pasta a quente (95°C).....	85
4. Índice de absorção de água (IAA).....	95
5. Índice de solubilidade em água (ISA).....	104
6. Distribuição de peso molecular (PM) do amido de mandioca extrusada.....	112
7. Teor de açúcares redutores.....	116
8. Taxa de expansão.....	124

## PÁGINA

9. Resistência a ruptura (Dureza).....	134
C. EFEITO DA UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA, TEMPERATURA DE EXTRUSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NO CONSUMO DE ENERGIA TÉRMICA (Et) E NO TRABALHO MECÂNICO DESENVOLVIDO (TORQUE).....	143
D. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.....	151
1. Efeito da concentração de enzima (amiloglicosidase) e de substrato na produção de CO <sub>2</sub> ...	151
2. Rendimento em álcool.....	156
E. PROCESSO DE EXTRUSÃO DE AMIDO DE MANDIOCA RECOMENDADO PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL.....	165
V. CONCLUSÃO.....	168
VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	171
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA		PÁGINA
1	Produtividade agrícola, rendimento em álcool e disponibilidade de terras cultiváveis para a cana-de-açúcar e a mandioca.....	9
2	Teores de carboidratos (pós-sacarificação do amido), utilizando-se glicoamilase fúngica (A. Niger) ou ácido.....	15
3	Efeito da enzima ou ácido utilizado durante o cozimento do amido no rendimento em álcool...	17
4	Rendimento em álcool obtido à partir de milho (12 % umidade) por diferentes métodos de cozimento, e seus respectivos requerimentos de energia.....	38
5	Delineamento Experimental Composto Rotacional para duas variáveis independentes, em valores codificados ( $x_i$ ) e reais ( $X_i$ ), nos três níveis de variação.....	51
6	Delineamento Experimental Composto Rotacional para três variáveis independentes, em valores codificados ( $x_i$ ) e reais ( $X_i$ ), nos três níveis de variação.....	52
7	Composição química do amido de mandioca....	67
8	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na viscosidade a frio (25°C).....	79

## TABELA

## PÁGINA

9	Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a frio ( $y_1$ ), em função de duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	80
10	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) na viscosidade a frio ( $25^{\circ}\text{C}$ ).....	84
11	Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a frio ( $Y_1$ ) em função de três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).....	86
12	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na viscosidade a quente ( $95^{\circ}\text{C}$ ).....	89
13	Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a quente ( $y_2$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )....	91
14	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $x_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) na viscosidade a quente ( $95^{\circ}\text{C}$ ).....	93
15	Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a quente ( $Y_2$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).....	94
16	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no índice de absorção de água (IAA).....	97

## TABELA

## PÁGINA

17	Equação de regressão e análise de variância para o índice de absorção de água ( $y_2$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	98
18	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ), no índice de absorção de água (IAA)	101
19	Equação de regressão e análise de variância para índice de absorção de água ( $Y_3$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).....	102
20	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no índice de solubilidade em água (ISA).....	105
21	Equação de regressão e análise de variância para índice de solubilidade em água ( $y_4$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	106
22	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) no índice de solubilidade em água (ISA).....	109
23	Equação de regressão e análise de variância para índice de solubilidade em água ( $Y_4$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ).....	110

## TABELA

## PÁGINA

24	Efeito de variáveis independentes (umidade de matéria-prima, temperatura de extrusão e concentração de ácido) na distribuição de peso molecular (PMD) do amido de mandioca extrusados.	113
25	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no teor de açúcares redutores.....	117
26	Equação de regressão e análise de variância para o teor de açúcares redutores ( $y_5$ ) usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )	118
27	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) no teor de açúcares redutores.....	121
28	Equação de regressão e análise de variância no teor de açúcares redutores ( $y_5$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ).....	122
29	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na taxa de expansão.....	125
30	Equação de regressão e análise de variância para taxa de expansão ( $y_6$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	126
31	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) na taxa de expansão.....	130

## TABELA

## PÁGINA

32	Equação de regressão e análise de variância para a taxa de expansão ( $Y_6$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).....	131
33	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na dureza.....	135
34	Equação de regressão e análise de variância para a dureza ( $Y_7$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	136
35	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) na dureza.....	139
36	Equação de regressão e análise de variância para dureza ( $Y_7$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ).....	139
37	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no torque (trabalho desenvolvido).....	145
38	Equação de regressão e análise de variância para torque ( $Y_8$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).....	146
39	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) no torque (trabalho desenvolvido)...	149

## TABELA

## PÁGINA

40	Equação de regressão e análise de variância para torque ( $Y_0$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ).....	150
41	Efeito da concentração de enzima na produção de $CO_2$ (g) durante sacarificação e fermentação, com 25 g de substrato (conc. de 11,3 % p/v).....	152
42	Efeito da concentração de substrato na produção de $CO_2$ (g) durante sacarificação e fermentação, com 900 A. G. de enzima AMG.....	154
43	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no rendimento em álcool de amido de mandioca (extrusado, cru e liquefeito).....	157
44	Equação de regressão e análise de variância para o rendimento em álcool ( $y_0$ ), usando duas variáveis : umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )....	159
45	Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração do ácido ( $X_3$ ) no rendimento em álcool de amido de mandioca extrusado.....	160
46	Equação de regressão e análise de variância para o rendimento em álcool ( $Y_0$ ), usando três variáveis : umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração do ácido( $X_3$ ).....	161

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Fluxograma de produção de álcool de mandioca pelo método convencional.....	13
2	Vazão de alimentação em função da rotação da rosca do alimentador.....	47
3	Estrutura cristalina do amido cru (a) e extrusados sem ácido (b: 16 % H <sub>2</sub> O e 120°C; c: 16 % H <sub>2</sub> O e 200°C) observados pelo difratograma de raio-x.....	69
4	Estrutura cristalina do amido cru (a) e extrusado com ácido (b: 20 % H <sub>2</sub> O , 93°C e 0,04 N; c: 20 % H <sub>2</sub> O , 160°C e 0,04 N; d: 20 % H <sub>2</sub> O , 160°C e 0,07 N; e: 16 % H <sub>2</sub> O , 200°C e 0,06 N) observados pelo difratograma de raio-x.....	71
5	Termograma de DSC de amido cru e amidos extrusados sob diferentes condições (a: 20 % H <sub>2</sub> O e 160°C; b: 16 % H <sub>2</sub> O e 200°C).....	73
6	Termograma de DSC de amido cru e amidos extrusados sob diferentes condições (a: 16 % H <sub>2</sub> O, 200°C e 0,02 N; b: 16 % H <sub>2</sub> O, 120°C e 0,02 N)...	74
7	Micrografia de amido cru (a e b) e extrusados sem ácido (c: 14,3 % H <sub>2</sub> O e 160°C; d : 16,0% H <sub>2</sub> O e 200°C, e: 20 % H <sub>2</sub> O e 217°C) observados pela microscopia eletrônica de varredura.....	76

## FIGURA

## PÁGINA

8	Micrografia de amido extrusados com ácido (a: 26,7 % H <sub>2</sub> O , 160°C e 0,04 N; b: 20 % H <sub>2</sub> O , 160°C e 0,04 N; c: 20 % H <sub>2</sub> O , 227°C e 0,04 N; d: 16 % H <sub>2</sub> O , 200°C e 0,06N) observados pela microscopia eletrônica de varredura.....	77
9	Efeito da umidade da matéria-prima e da temperatura de extrusão na viscosidade a frio(25°C).....	82
10	Amilograma do amido de mandioca cru e ex- trusados em função da umidade, sob temperatura constante.....	83
11	Efeito da concentração de ácido e tempera- tura de extrusão sob diferentes teores de umi- dade na viscosidade a frio (25°C).....	87
12	Amilograma de amido de mandioca cru e extru- sados em função da concentração de ácido, sob umidade e temperatura constante.....	88
13	Viscosidade do amido de mandioca extrusado (95°C), com diferentes níveis de umidade e temperatura de extrusão.....	92
14	Efeito da concentração de ácido e tempera- tura de extrusão, sob diferentes teores de umi- dade na viscosidade da pasta a quente (95°C)...	96
15	Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no índice de absor- ção de água (IAA).....	99



## FIGURA

## PÁGINA

16	Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, no índice de absorção de água (IAA).....	103
17	Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no índice de solubilidade em água (ISA).....	107
18	Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão sob diferentes teores de umidade, no índice de solubilidade em água (ISA)..	111
19	Distribuição do peso molecular de amido de mandioca extrusado em função da umidade e temperatura: a) U=16% H <sub>2</sub> O e T= 120°C; b) U=16% H <sub>2</sub> O e T=200°C; c) U=20% H <sub>2</sub> O e T=160°C.....	114
20	Distribuição do peso molecular de amido de mandioca extrusado em função da umidade, temperatura e concentração de ácido: a) U=20% H <sub>2</sub> O, T= 93°C e C=0,04 N; b) U=20% H <sub>2</sub> O, T=160°C e C=0,04 N; c) U=20% H <sub>2</sub> O, T= 227°C e C=0,04 N; d) U=16% H <sub>2</sub> O, T=200°C e C=0,06 N; e) U=20% H <sub>2</sub> O, T= 160°C e C=0,07 N.....	115
21	Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no teor de açúcares redutores.....	119
22	Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão sob diferentes teores de umidade, no teor de açúcares redutores.....	123

## FIGURA

## PÁGINA

23	Efeito da umidade e temperatura na expansão de amido de mandioca extrusado.....	127
24	Efeito de umidade de matéria-prima e temperatura de extrusão na taxa de expansão.....	128
25	Efeito da umidade, temperatura e concentração do ácido na expansão de amido de mandioca extrudado.....	132
26	Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na taxa de expansão.....	133
27	Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão na dureza.....	137
28	Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na dureza.....	141
29	Efeito da umidade de matéria-prima e temperatura de extrusão no torque.....	144
30	Efeito da concentração da enzima amiloglicosidase (AMG) na produção de CO <sub>2</sub> ao nível de 11,3 % (25 g de amido extrusado) de substrato durante sacarificação e fermentação.....	153
31	Efeito da concentração de substrato (amido extrusado e cru) na produção de CO <sub>2</sub> durante sacarificação e fermentação (pH = 4,5 e na presença de 900 A. G. de enzima AMG).....	155

## FIGURA

## PÁGINA

- 32 Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, no rendimento em álcool..... 163
- 33 Comportamento no rendimento em álcool (a), índice de solubilidade (b) e teores de açúcares redutores (c) sob diferentes condições de extrusão..... 164
- 34 Condições de processo de extrusão recomendadas: obtenção de maior rendimento em álcool com mínimo consumo de energia sob condição de menor viscosidade da pasta a frio..... 166

## ÍNDICE DE APÊNDICES

APÊNDICE		PÁGINA
A	Quantidade de H <sub>2</sub> O (ml) a ser adicionada em função da umidade final de amido de mandioca...	182
B	A concentração inicial da solução de ácido e a quantidade desta solução a ser adicionada em amido de mandioca.....	183

## ABREVIATURAS USUAIS

AMG	: amiloglicosidase
A.G.	: unidade de Novo amiloglicosidase
b.s.	: base seca
b.u.	: base úmida
conc.	: concentração
h	: hora
g/l	: grama/litro
l	: litro
ml	: mililitro
p/v	: peso/volume
p/p	: peso/peso
PM	: peso molecular
vs	: versus
U.A.	: unidade amilográfica
L/D	: comprimento/diâmetro
$\emptyset$	: diâmetro
$\alpha$	: alfa
$\sigma$	: sigma
rpm	: rotação por minuto
t	: tonelada
p	: probabilidade
$R^2$	: coeficiente de correlação múltipla
Nm	: Newton.metro
N	: Normalidade

## RESUMO

Tem-se conhecimento que a produção de álcool a partir de amido de mandioca tornou-se economicamente inviável, devido ao processo requerer um alto consumo de energia e uso de grande quantidade de água e de enzima  $\alpha$ -amilase e amiloglicosidase na etapa de gelatinização, liquefação e sacarificação do amido. Entretanto, a extrusão termoplástica é considerada uma tecnologia que permite a gelatinização e dextrinização de materiais amiláceos a seco com baixo consumo de energia. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito de variáveis de extrusão (umidade de matéria-prima (13,3 - 26,7 %); temperatura de extrusão (93 - 227° C) e concentração de ácido (0,006 - 0,074 N)) em propriedades físico-químicas do amido de mandioca, além de definir condições de extrusão que permita uma maior produção de álcool com um menor consumo energético. Outras variáveis fixas no processo de extrusão foram a taxa de compressão (1:3), a velocidade da rosca (100 rpm), o diâmetro da matriz (4 mm) e a taxa de alimentação (65 g/min).

Para definir as condições adequadas do processo foi usado a RSM (metodologia de superfície de resposta), avaliando algumas propriedades físico-químicas dos produtos extrusados, tais como viscosidade da pasta a frio e a quente, índice de absorção da água, índice de solubilidade em água, teor de açúcar redutor, taxa de expansão e dureza. A modificação da estrutura do amido também foi estudada com o auxílio de difração de raio-x, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia

eletrônica (SEM) e a distribuição de peso molecular (PM) do amido examinado pela cromatografia líquida de permeação em gel de alta pressão (HPLC). A energia mecânica desenvolvida no processo foi avaliada em função do torque.

O efeito da concentração de ácido foi significativo nas propriedades física - químicas estudadas, enquanto que a umidade e temperatura de extrusão também contribuíram significativamente, ( $p \leq 0,05$ ) exceto na viscosidade de pasta a quente. O valor de torque foi influenciado significativamente pela umidade e pela temperatura, sendo que a primeira variável apresentou o maior efeito. De uma maneira geral, o torque diminuiu com aumento destas variáveis.

O efeito da concentração de ácido no rendimento em álcool apresentou uma influência altamente significativa ( $p = 0,023$ ). O rendimento em álcool na presença de ácido alcançou o máximo de 98,7 % (com média de 93,7 %), enquanto que o amido extrusado sem ácido produziu o máximo de 93,4 % (com média de 87,5 %). O amido cozido por método tradicional produziu um rendimento de 92,4 %, e o amido cru produziu um rendimento de 41,4 % de álcool, sob as mesmas condições de fermentação.

Para determinar as condições de extrusão recomendadas, as áreas das curvas de superfície de resposta que representam a menor viscosidade (dispensa o uso de  $\alpha$ -amilase) e o menor torque (menor consumo energético) foram sobrepostas com a curva de nível de rendimento em álcool. Desta maneira podemos encontrar as condições operacionais onde o rendimento em álcool é máximo e o consumo de energia e insumos são mínimos. Várias alternativas de condições operacionais de extrusão foram identificadas, sendo

que a mais favorável foi a do amido de mandioca extrusado ao nível de 24 % de umidade, na faixa de temperatura entre 168 - 214°C e 0,062 - 0,074 N de concentração de ácido.



## SUMMARY

It is well known that the production of alcohol from cassava starch is not economically feasible without a subsidy. This is due to the fact that the process is highly energy consuming because of the wet gelatinization of the starch and the enzyme consumption required for liquefaction and saccharification. Thermoplastic extrusion technology, however, permits dry gelatinization and the dextrinization of starch using a low energy consumption. Therefore, the objective of the present work was to study the effect of certain extrusion variables (moisture content of 14.3-26.7 %, temperature of 93-227°C, and acid concentration of 0.006-0.074 N) on the gelatinization characteristics of the cassava starch in order to define the extrusion conditions which would permit the highest alcohol yield with the minimum energy consumption. The other extrusion variables were held constant, i.e., screw speed (100 rpm), screw compression ratio (3:1), die diameter (4 mm), and feeding rate (65 g/min).

Surface Response Methodology (SRM) was used to evaluate the effect of processing variables on the physical and chemical properties of the extruded starch, i.e., paste viscosity at room temperature and at 95°C, water absorption index and water solubility index, reducing sugar content, degree of expansion, and hardness. Also, the alteration in starch granular structure was studied using x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and determining the

product molecular weight distribution by high-performance gel permeation chromatograph (HPLC). The mechanical energy consumed during the process was evaluated as a function of torque.

The effect of acid concentration on starch characteristics was highly significant. Also, the moisture content of the raw material and the extrusion temperature contributed significantly to changes in the extruded starch with the exception of the hot viscosity. Although the torque value was influenced inversely by both moisture content and temperature, the effect of the former was greater.

The alcohol yield of the extruded starch was influenced significantly ( $p=0.023$ ) by the concentration of acid. When acid was used, the yield reached 98.7% (average 93.7%), while a failure to use it yielded only 93.4% (average 87.5%). The alcohol yield of starch gelatinized by a conventional method was 92.4%, while that of raw starch was only 41.4%.

To define the recommended extrusion conditions to permit the highest alcohol yield at a minimum cost, a graph was made superposing the areas of the RSM curves representing the minimum viscosity (reducing or eliminating the consumption of alpha-amylase) and that of minimum torque over the areas representing highest alcohol yield. Various alternatives of extrusion operational conditions were established. The recommended conditions were defined as cassava starch extruded at a moisture level of 24 %, a temperature of 168-214°C and with an acid concentration of 0.062-0.074 N.

## I. INTRODUÇÃO

Com o advento da "crise energética mundial", a partir de 1973, a possibilidade de uso de álcool como combustível começou a ser cogitada de forma sistemática, principalmente nos países dependentes de petróleo importado. Isso levou o governo brasileiro a instituir em 1975 o Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL), cujo objetivo principal visava a expansão da produção e utilização do álcool com a finalidade de reduzir a evasão de divisas pela importação de petróleo (aproximadamente US\$ 10 bilhões/ano) (Almeida, 1980).

A produção de álcool, foi estimada na safra 87/88 em 13 bilhões de litros, contra apenas 600 milhões de litros quando da criação do programa. A frota nacional que consome exclusivamente álcool é da ordem de 3,5 milhões de veículos (Alcântara, 1987).

Aproximadamente 96 % do álcool produzido no país é originário da cana-de-açúcar (Almeida, 1980), que tem como vantagem inicial o fato de possuir açúcares diretamente fermentescíveis. Além disso, esta cultura apresenta um balanço energético mais favorável em relação a matérias-primas amiláceas tais como : mandioca e sorgo (Silva et al, 1976).

Apesar destas vantagens, diversos estudos tem defendido a necessidade de fontes alternativas para o aproveitamento de outras matérias-primas, com a finalidade de evitar a monocultura, que é um fator de desequilíbrio ecológico, e permitir a otimização do aproveitamento do solo e dos investimentos industriais (Queiroz et al, 1982). Além disso, a cana-de-açúcar

representa a matéria-prima básica para a fabricação do açúcar, cuja presença é marcante no desenvolvimento econômico do país.

Para o Brasil, uma das melhores possibilidades como alternativa de obtenção de álcool está no aproveitamento da mandioca, uma vez que o país possui um grande potencial de produção desta raiz ( $\approx$  25 milhões t/ano) e que conta com uma extensão de área territorial, propiciando uma grande expansão desta cultura, que se adapta a diversas condições de clima e solo (Queiroz et al, 1982). Por outro lado, a mandioca é uma cultura de subsistência que absorve uma grande mão-de-obra permanente familiar e não especializada, durante todo o ano, caracterizando-se assim como fator de importância vital para a fixação e reintegração do homem ao campo, abrandando o êxodo rural (Alcântara, 1987).

Apesar de todas essas vantagens, o custo de produção industrial do álcool obtido a partir da mandioca (que contém cerca de 20 a 30% de amido) é superior ao da cana-de-açúcar, devido a necessidade de etapas adicionais de processamentos (gelatinização, liquefação e sacarificação do amido) antes da fermentação, que requer uma maior demanda de energia e outros insumos, tais como água e enzimas amilolíticas. Portanto, a viabilização de álcool de mandioca só é possível quando se sincroniza um aumento de produtividade agrícola e a otimização do processo industrial até a obtenção de açúcares fermentescíveis, que em conjunto resulta numa diminuição de custos industriais.

Através do processo de extrusão termoplástica, que utiliza alta temperatura e cisalhamento mecânico, e normalmente sob

um baixo teor de umidade, obtem-se um maior grau de gelatinização e dextrinização do amido, por um tempo de processo extremamente curto. Portanto, o consumo de energia neste sistema é consideravelmente menor que o processo convencional (Ben-Gera et al, 1984; El-Dash, 1982).

Com base nestas constatações, os objetivos do presente trabalho foram :

1. Estudar o efeito das variáveis (concentração de ácido, umidade e temperatura de extrusão) nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca extrusado;
2. Definir as condições de extrusão que propiciem um produto com alto grau de hidrólise do amido de mandioca e alto rendimento em álcool, com um menor consumo de energia.

## II . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### A. O USO DO ÁLCOOL COMO COMBUSTÍVEL

#### 1. Aspectos gerais

A primeira tentativa para o uso de álcool em motor de combustão interna foi feito na Alemanha em 1884 (Uller et al, 1982). No período de 1920 a 1930 vários países europeus utilizaram combustíveis alternativos, incluindo o álcool para motores de combustão interna. Em 1935 o consumo de álcool pela indústria automobilística da Europa atingiu cerca de 550 milhões de litros atendendo a 4 milhões de veículos. Este álcool era principalmente o etanol produzido por fermentação de produtos agrícolas como batata, milho e beterraba. O álcool era misturado à gasolina a um nível de aproximadamente 25% (Lima, 1981; Uller, 1985).

Após o término da 2<sup>a</sup> Guerra Mundial, a grande disponibilidade de petróleo impediu o prosseguimento da utilização do álcool como combustível automotivo, por motivos económicos.

#### 2. Evolução do uso de álcool no Brasil

No Brasil, o primeiro registro que se tem do uso de álcool como combustível data de 1918 (Programa..., 1985).

Em 1931, através de Decreto (19.717), tornou-se

obrigatória a adição de 5% de álcool a toda gasolina importada, e em 1938 este decreto foi estendido a toda gasolina, independente de sua origem (Uller, 1985).

Durante a 2<sup>a</sup> Guerra Mundial, o álcool foi largamente usado no país, especialmente no Nordeste, embora com baixa eficiência, devido a inadequação da adaptação dos motores.

Em 1931/1932, foi construída em Divinópolis (MG) uma usina de produção de álcool a partir da mandioca que produziu cerca de 800.000 litros/ano depois de 1935 (Menezes, 1978).

Em 1942/1943, o Brasil produziu 150 milhões de litros de etanol, sendo que metade deste volume foi adicionado a gasolina na forma de etanol anidro. Entretanto, com o início da produção de petróleo no Brasil, decaiu novamente o interesse do uso de álcool como combustível (Uller, 1985).

A partir de 1973, com o advento da "crise energética mundial", a possibilidade do uso de álcool como combustível começou a ser cogitada de forma sistemática. Em 1975, o governo instituiu o Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL) que incentivava a produção de álcool oriundo de produtos agrícolas, principalmente da cana-de-açúcar assim como da mandioca.

## B. MANDIOCA : MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE ALCOOL

### 1. Origem e produção

A planta mandioca (Manihot esculenta Crantz) é uma espécie originária do Continente Americano, provavelmente do Brasil, América Central ou México (Ezeta et al, 1981).

A nível mundial, a mandioca encontra-se difundida nas regiões tropicais, ocupando o 4<sup>o</sup> lugar em área cultivada. Uma das principais razões para esta ampla difusão da mandioca é devido a sua rusticidade, com capacidade de tolerância a condições ambientais adversas em áreas que seriam consideradas pouco apropriadas para outras culturas.

A produção mundial de mandioca em 1986 alcançou aproximadamente 137 milhões de toneladas (FAO, 1986). A maior parte desta produção está concentrada no continente africano, asiático e na América do Sul, correspondendo a 44,3 , 32,2 e 22,7% da produção mundial, respectivamente (FAO, 1986).

O Brasil, primeiro produtor mundial, alcançou em 1986 aproximadamente 25,5 milhões de toneladas, em 2,1 milhões de hectares cultivados (FAO, 1986), ocupando o 8<sup>o</sup> lugar entre as lavouras nacionais em termos de área cultivada (IBGE, 1987).

Apesar de sua posição de maior produtor mundial, o Brasil não figura de maneira pronunciada no mercado internacional, devido aos elevados custos de produção e baixa produtividade. Assim sendo, quase a totalidade da produção é destinada à alimentação humana, principalmente nas regiões Norte e Nordeste,



sob forma de farinha de mesa e "in natura". Na região Sul, a mandioca é explorada pela indústria, na obtenção de fécula para posterior emprego nas indústrias de alimentos, de adesivos e outras. Além disso, a mandioca é utilizada na alimentação animal em forma de raízes frescas, raspas e "pellets" (Cunha, 1984).

Nos últimos anos, com o estabelecimento do PROÁLCOOL, esta cultura passou a merecer um interesse maior como fonte alternativa de energia, apesar do etanol, já em uso no Brasil como combustível, ser obtido da cana-de-açúcar.

Em razão disto, a cultura da mandioca encontra-se em franca expansão, exigindo pesquisas capazes de gerar tecnologia que venham proporcionar aumento de sua produtividade e uma diminuição nos seus custos de produção.

## 2. Composição química da raiz de mandioca

A raiz de mandioca apresenta uma faixa de variação dos seguintes componentes químicos: 83,6% - 95,2% de carboidratos os quais contém 80,0 - 89,0% de amido; 2,1 - 6,2% de proteínas; 1,7 - 3,8% de fibras; 0,2 - 0,7% de gorduras e 0,9 - 2,4% de cinzas (Menezes, 1981). O amido, considerado como principal componente da raiz, pode ser obtido por processo via úmida, e este é utilizado na indústria e principalmente na confecção de produtos alimentícios.

### 3. Potencialidade da mandioca para a produção de álcool

No Brasil, o álcool carburante da mandioca já foi produzido no período de 1932 a 1945, principalmente quando a disponibilidade energética na época era bastante limitada (Menezes, 1980). Apesar do sucesso considerável do emprego do álcool como combustível, o interesse na sua produção a partir da mandioca vem se reduzindo devido a normalização do abastecimento de combustível de petróleo de baixo custo, e também pela expansão da lavoura canavieira e da utilização do melaço como fonte de carboidrato diretamente fermentecível, suficientes para atender a demanda de matéria-prima para a produção de álcool. Mesmo assim, encontrava-se em operação até o final da década de 1970, uma das destilarias pioneiras na produção de etanol de mandioca, em Curvelo - MG, com capacidade de 60 mil litros/dia (Bonomi & Branco, 1981; Menezes, 1978).

A Tabela 1 apresenta uma comparação sucinta das possibilidades atuais, em termos de produtividade entre cana-de-açúcar e mandioca, bem como o rendimento na produção de álcool e disponibilidade de áreas cultiváveis (Bonomi & Branco, 1981).

A mandioca apresenta um alto rendimento de álcool por tonelada de matéria-prima, enquanto a sua produtividade agrícola é bem inferior ao de cana-de-açúcar. É importante salientar que esta alta produtividade da cana-de-açúcar é o resultado de muitos anos de experiência acumulada no cultivo em larga escala (Bonomi & Branco, 1981). Enquanto que a produtividade da mandioca é o reflexo de uma cultura que foi relegada a segundo

TABELA 1. Produtividade agrícola, rendimento em álcool e disponibilidade de terras cultiváveis para a cana-de-açúcar e a mandioca.

	Produtividade agrícola	Rendimento em <sup>1)</sup> álcool		Disponibilidade de terras cultiváveis
	(t/ha/ano)	(l/t)	(l/t/ha)	(milhões de ha)
Cana-de-açúcar	45	67	3015	80
Mandioca	12	180	2160	500 - 750

<sup>1)</sup> Centro de Tecnologia PROMON, 1979.

Fonte: Bonomi & Branco (1981)

plano por muito tempo e tem somente merecido atenção nos últimos anos, visando o emprego energético. Entretanto, a questão sobre a baixa produtividade da mandioca pode ser superada, pois estudos experimentais já demonstraram, a nível de produtores, uma produção de 30 a 42 t /ha /ano, com manivas-sementes selecionadas e a introdução de técnicas adequadas (Bonomi & Branco, 1981; Ezeta et al, 1981). Por outro lado, especialistas no cultivo da mandioca, demonstraram que a aplicação de tecnologia simples e de baixo custo poderia elevar sua produção numa faixa de 20 a 28 t / ha/ano, tornando o rendimento de álcool por unidade de área cultivada de mandioca superior ao da cana-de-açúcar (Ezeta et al, 1981).

Além disso, o cultivo da mandioca como fonte de biomassa para a produção de etanol, proporcionaria condições para um maior desenvolvimento sócio-econômico do país, auxiliados por outros fatores, tais como: melhor aproveitamento do solo de baixa fertilidade; cultivo consorciado com outras culturas (feijão, arroz, milho e outros), evitando assim a diminuição da produção de alimentos básicos; a operação de um complexo agro-industrial ininterrupto, uma vez que a colheita da mandioca pode ser feita o ano inteiro. Devido a estas vantagens, o potencial da mandioca como fonte combustível foi considerado por vários autores (Ezeta et al, 1981; Bonomi & Branco, 1981) como o cultivo que se enquadra melhor dentro das condições do país.

Apesar de todas estas vantagens, outro fator decisivo que contribui para a baixa exploração da mandioca, em relação a cana-de-açúcar para produção do álcool, foi o alto custo

industrial. A cana-de-açúcar contribui com um substrato diretamente fermentescível, enquanto que o uso da mandioca necessita antes transformar o amido em açúcares fermentescíveis, utilizando-se para isso de etapas adicionais de processamento (gelatinização, liquefação e sacarificação), que requerem uma maior demanda de energia e outros insumos, tais como enzimas amilolíticas.

## C. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MANDIOCA

O álcool da mandioca pode ser obtido através de dois processos : convencional e não convencional.

### 1. Processo convencional

O processo convencional para obtenção de etanol a partir de raiz integral de mandioca envolve os seguintes passos (Figura 1).

#### a. Preparação

##### i. Lavagem e Descascamento

Estas duas etapas são realizadas no mesmo equipamento e tem por finalidade remover as impurezas e a película externa da raiz. A presença destas impurezas compromete o processo, resultando em um menor rendimento de álcool.

##### ii. Trituração

As raízes limpas são trituradas para expor uma maior superfície da matéria a ação do calor e do agente hidrolisante, empregado posteriormente ou durante o cozimento.

#### b. Cozimento (Gelatinização e Liquefação)

O processo pode ser conduzido a altas temperaturas (100-150°C) em cozedores a pressão, ou em sistemas contínuos ou

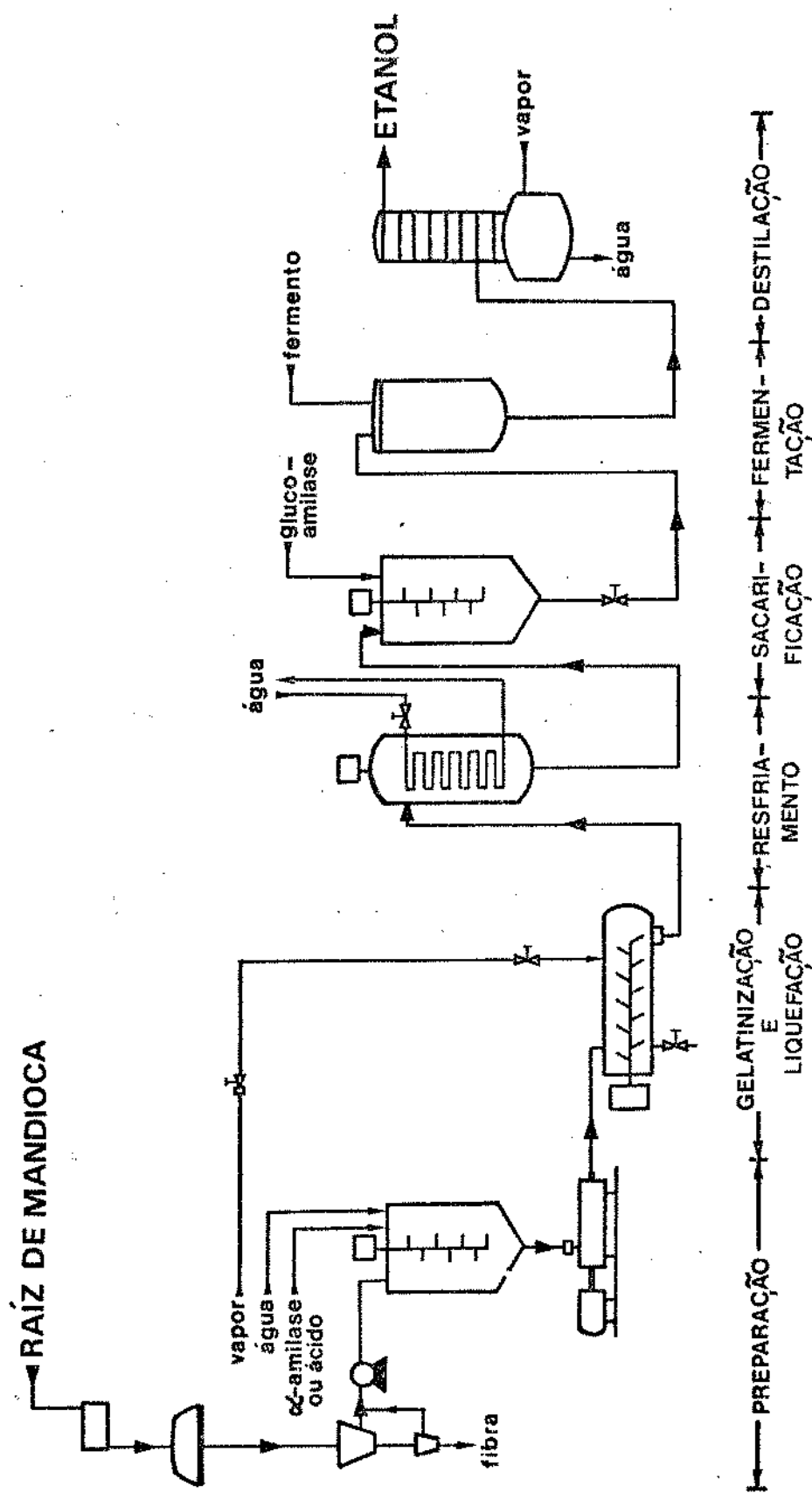


FIGURA 1. Fluxograma de produção de álcool de mandioca pelo método convencional (Norman & Lützen, 1981).

intermitentes. O primeiro, entretanto, apresenta uma série de vantagens, tais como: maior produção, economia de energia, de área e de mão-de-obra.

Durante a etapa de cozimento, normalmente se adiciona enzimas amilolíticas para diminuir a viscosidade da suspensão.

A  $\alpha$ -amilase é adicionada no início do cozimento e conduz a uma diminuição da viscosidade da suspensão (1<sup>a</sup> liquefação ou pré-liquefação) a medida que se aumenta a temperatura (Norman & Lützen, 1981). Esta é uma endo-enzima que rompe aparentemente ao acaso, as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4, produzindo principalmente dextrinas de peso molecular variado (Me nezes, 1978; Labout, 1985).

A hidrólise de amido, também pode ser feita utilizando-se o ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico. A hidrólise do amido por ácido, resultando em açúcar (D-glicose), tem sido o método industrial utilizado desde 1814 (Lorenz & Johnson, 1972). Amido acidificado é convertido em açúcares através de sistemas em batelada ou reator contínuo de alta pressão. A extensão da conversão depende da concentração do ácido, tempo, temperatura e pressão durante a reação. A cisão do amido pelo ácido é aleatória, isto é, todas as ligações glicosídicas do amido são susceptíveis ao rompimento (Palmer, 1970). Entretanto, segundo BeMiller (1965) a ligação glicosídica  $\alpha$ -1,6 é mais resistente do que a ligação  $\alpha$ -1,4.

A liquefação ácida também se usa na produção de xarope de dextrose antes da sacarificação (Kingma, 1966), mas constatou-se que menores rendimentos de dextrose são obtidos quando comparados com a liquefação por enzima (Tabela 2).



TABELA 2 - Teores de Carboidratos (pós-sacarificação do amido) utilizando-se glicoamilase fúngica (A. niger) ou ácido

	Carboidratos (%)			
	Dextrose	Dissacarídeo	Iso-maltose	Oligossacarídeo
Enzima (DE 12)	96,4	2,6	1,2	1,0
Ácido (DE 13)	93,6	3,1	1,6	3,3
Ácido (DE 18)	92,8	3,2	1,6	4,0
Ácido (DE 42)	88,6	4,8	2,7	6,6

Fonte: Norman & Lützen (1981).

Na prática, a conversão de amido em açúcar pelo ácido, objetiva a obtenção de um limite máximo de 55 D.E. (Dextrose Equivalente), já que em valores superiores a este, há desenvolvimento de cor e sabor estranhos, devido a ocorrência de reações de reversão (polimerização de dextrose) (Palmer, 1970). Além disso, para fermentação alcoólica, verificou-se que não é necessário uma obtenção de 95% de dextrose. Estudos realizados sobre o efeito da hidrólise de amido pelo ácido no rendimento da fermentação e formação de açúcares fermentescíveis, demonstraram que há uma significativa diminuição no rendimento do álcool. Esta diminuição foi atribuída ao aumento de produtos formados pela reversão, tais como isomaltose e oligossacarídeos não hidrolisáveis (Tabela 3). Estes sub-produtos não são fermentescíveis, portanto, afetam significativamente no rendimento de etanol a partir de amido (Norman & Lützen, 1981). Os mesmos autores verificaram também que no amido liquefeito pela enzima, há acúmulo de pequenas quantidades de oligossacarídeo com 7 ou 8 unidades de glucose (G7 - G8), que gradualmente desaparecem na hidrólise prolongada, enquanto que no amido liquefeito pelo ácido, há um acúmulo de quantidades significantes de oligossacarídeos com 3 a 8 unidades de glucose (G3 - G8), que não são hidrolisados pela amiloglicosidase na etapa de sacarificação.

A liquefação por ácido é atrativa devido a sua simplicidade e menor custo, quando comparada com a liquefação por enzimas. Entretanto, o uso de ácidos tem sido substituído pela enzima, pois a liquefação por ácido propicia baixo rendimento, alto consumo energético e provoca corrosão nos equipamentos (Norman & Lützen, 1981).

TABELA 3 - Efeito da enzima ou ácido utilizado durante o cozimento do amido, no rendimento em álcool.

	Liquefação por:		
	Enzima	Ácido	Ácido
Substrato de fermentação <sup>1)</sup> (D.E.)	12	13	18
Açúcar residual pós fermentação (kg)	8	35	44
Rendimento em etanol (l)	660	644	638

<sup>1)</sup> 1 t de substrato em suspensão de 16% (p/v).

Fonte: Norman & Lützen (1981)

Após esta primeira etapa de hidrólise, a suspensão é resfriada e introduz-se novamente  $\alpha$ -amilase para completar a hidrólise do amido gelatinizado. Esta etapa tem a finalidade de reduzir ainda mais a viscosidade e prevenir a precipitação e a retrogradação do amido a temperaturas baixas. Este estágio denomina-se pós-liquefação ou 2<sup>a</sup> liquefação.

#### c. Sacarificação

Quando a suspensão se resfria a uma temperatura de aproximadamente 55 - 60°C, introduz-se a enzima sacarificante amiloglicosidase ( glicoamilase ) de origem fúngica ( A. orizae ou A. niger ). Esta é uma exoenzima que hidrolisa as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 a partir de cadeia final não redutora, com produção quase exclusiva de glicose (Norman & Lutzen, 1981; Labout, 1985).

No método contínuo de enzima-enzima para obtenção de açúcares fermentescíveis a partir do amido, a  $\alpha$ -amilase bacteriana termoestável (Bacillus licheniformis) permite conduzir a liquefação na fase de cozimento (80 - 90°C), por cerca de 1 hora, continuando a atuar na fase de resfriamento até atingir a temperatura de 55 a 60°C. A seguir, ajusta-se o pH para 4,0, que é condição ideal para a amiloglicosidase hidrolisar as dextrinas a glicose (Norman & Lützen, 1981).

#### d. Fermentação e destilação

O xarope resultante do processo de sacarificação é previamente resfriado e conduzido para as dornas de fermentação.

Dilui-se com água para se obter uma concentração ao redor de 18 % (p/v), e ajusta-se o pH e a temperatura ao redor de 5 e 30°C respectivamente, após o que se adicionam os microorganismos para fermentação. Sob estas condições, a fermentação dura cerca de 65 h (Teixeira, 1984).

Uma vez finalizada a fermentação, as dornas são esvaziadas e o mosto fermentado é conduzido aos tanques que alimentam as colunas de destilação, onde o etanol é separado do mosto.

## 2. Processo não convencional

Ueda et al (1984), utilizaram fermentação não convencional para produção de álcool de amido de mandioca. Este processo inclui numa só etapa a sacarificação e a fermentação, sem cozimento prévio. Neste processo foram utilizados amiloglicosidase obtida de A. awamori e A. niger para sacarificação e Saccharomyces cerevisiae (levedura para panificação) para fermentação. Os autores verificaram que a suspensão de amido de mandioca pode ser efetivamente convertida a etanol, sem cozimento, pelo uso de agente sacarificante fúngico. Este procedimento reduziu o consumo de energia mas requereu maior tempo de fermentação.

Park & Rivera (1982), realizaram um estudo comparativo de diferentes métodos para produção de álcool (fermentação convencional e não convencional) a partir do amido de milho, mandioca, babaçú e batata. No processo convencional foram utilizados farelo de trigo inoculado com B. subtilis (como fonte

de  $\alpha$ -amilase) e A. awamori e A. niger (como fonte de amiloglicosidade), nas etapas de liquefação e sacarificação respectivamente, enquanto que no processo não convencional foi adicionado somente amiloglicosidase. Na etapa de fermentação de ambos os processos foram utilizados 15% (p/v) de suspensão de levedura (S. cerevisiae). Sob estas condições de estudo, os resultados mostraram que o rendimento em álcool de mandioca e do milho foram semelhantes nos dois métodos. Entretanto, amido de babaçú e de batata apresentaram baixo rendimento em álcool no processo não convencional. Assim sendo, para aumentar os rendimentos em álcool foi necessário submetê-los ao cozimento prévio. Segundo estes autores, os menores rendimentos em álcool de amido de babaçú e de batata, por processo não convencional, foram atribuídos as diferenças estruturais dos amidos.

Norman & Lützen (1981) realizaram também, simultaneamente, a sacarificação e a fermentação do amido de milho sem gelatinização. A levedura (S. cerevisiae), a  $\alpha$ -amilase (0,15% Termamyl 60 L) e a glicoamilase (0,25% AMG 150) foram adicionados à pasta de amido (20% p/v) a qual foi incubada por 48 h. Estes autores concluíram que o fator limitante desse processo foi uma menor taxa de hidrólise do amido pela  $\alpha$ -amilase. Portanto, durante a fermentação, as concentrações de dextrose e de dextrina apresentaram valores muito baixos, implicando na necessidade de um tempo maior para obtenção de um mesmo nível de rendimento em álcool. Os autores demonstraram também que este aumento de tempo pode ser compensado aumentando-se a concentração da suspensão de amido, de 20 para 40% mantendo-se a mesma dosagem de enzimas amilolíticas. Esta

observação mostrou que é possível reduzir a diferença na taxa de fermentação entre o amido liquefeito previamente e o amido não gelatinizado, pelo aumento da concentração do substrato.

#### D. ASPECTOS GERAIS SOBRE O PROCESSO DE EXTRUSÃO

Nos últimos vinte anos, o processamento de alimentos em sistema contínuo de alta temperatura e curto tempo (High Temperature Short Time - HTST) revelou ser uma significativa inovação na área de tecnologia de alimentos.

A extrusão termoplástica é um processo " HTST ", normalmente aplicado na indústria de alimentos em misturas de sólidos com teor relativamente baixo de umidade resultando na formação de produtos pré-cozidos (Cheftel, 1984).

A extrusão termoplástica foi definida como um processo contínuo no qual o material processado é sujeito a ação combinada de atrito, calor e pressão, plastificando-o e reestruturando-o para criar novas características de textura e formato (El-Dash, 1983).

##### 1. Efeito do processo de extrusão sobre o amido

Grande número de variáveis influem nas características dos produtos obtidos pelo processo de extrusão. Basicamente, estas variáveis podem ser advindas de três grupos: 1) engenharia do equipamento (desenho do parafuso, do cilindro e da matriz); 2) matéria-prima (umidade, composição química e tamanho de partícula) e 3) condições operacionais (temperatura das diferentes zonas e da matriz, velocidade de rotação do parafuso e fluxo de alimentação) (Conway, 1971; Lawton et al, 1972; Harper, 1979).



A combinação destas variáveis, durante o processo de extrusão, faz desenvolver no interior do extrusor, condições especiais como fricção mecânica, alta temperatura e pressão. Isto propicia uma série de modificações nas propriedades físico-químicas de produtos amiláceos acarretando gelatinização e dextrinização (Chiang & Johnson, 1977; Gomes & Aguilera, 1984). O grau de gelatinização e dextrinização do amido depende das condições operacionais, podendo ocorrer desde entumescimento até ruptura da estrutura do grânulo (Mercier, 1977) além de uma possível hidrólise nas macromoléculas do amido (Chiang & Johnson, 1977; Harper, 1979). A extensão deste efeito é refletida nas características finais do produto, como a taxa de expansão, densidade, textura, estrutura e nas propriedades funcionais, como viscosidade, índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e outros.

#### a. Gelatinização do amido

De acordo com Linko et al (1984b), com o extrusor tipo "HTST" se consegue obter alto grau de gelatinização nos materiais a base de amido, com níveis de umidade inferior a 20%, resultando na obtenção de produtos com alto grau de cozimento.

Lawton et al (1972) consideraram a temperatura de extrusão e umidade inicial da matéria-prima como sendo as variáveis com maior efeito na gelatinização do amido durante o processo de extrusão. O grau máximo de gelatinização e cisalhamento ocorre quando estas variáveis agem com valores extremos opostos. Por outro lado, quando ambos os valores são

altos ou baixos, ocorrem baixos graus de gelatinização.

Chiang e Johnson (1977) estudaram o efeito de algumas variáveis no processo de extrusão (umidade inicial, temperatura, velocidade da rosca e  $\theta$  do orifício da matriz) no grau de gelatinização do amido de trigo, usando o extrusor mono-rosca Brabender. Os resultados mostraram que a interação entre temperatura e umidade afetaram significativamente a gelatinização do amido. Este fenômeno aumentou com o aumento da temperatura a níveis de umidade de 24 a 27%. Porém, este aumento foi mais pronunciado quando os níveis de umidade foram mais baixos (18 - 21%).

Owusu et al (1983) processando amido de milho em extrusor Creusot Loire BC 45, estabeleceram os efeitos das variáveis (temperatura, umidade e velocidade da rosca) na gelatinização com o auxílio da metodologia de superfície de resposta. De acordo com estes autores o grau de gelatinização, determinado mediante a complexação de iodo-amilose, foi influenciado pela interação temperatura-umidade seguida de temperatura, umidade e velocidade da rosca. O máximo grau de gelatinização obtido ocorreu com valores de temperatura mais baixa (100°C) e maior teor de umidade (23%) usados durante o estudo, e com uma velocidade da rosca de 90 rpm. Entretanto, os menores valores de gelatinização foram observados com o emprego da mesma temperatura, porém com uma redução no teor de umidade (11%).

Estes autores avaliaram também o efeito da diferença de perfil da rosca, verificando que com o uso de uma rosca de baixa pressão, fixando em 17% a umidade e 70 rpm a velocidade da rosca, o máximo grau de gelatinização ocorreu a

uma temperatura de 170°C. Os autores atribuíram este fato a uma relativa menor pressão e ao cisalhamento mecânico, associado ao perfil da rosca, onde uma maior temperatura foi necessária para se alcançar um máximo grau de gelatinização.

#### b. Hidrólise de amido

Vários autores constataram que a extrusão em matérias amiláceas provoca a degradação dos polissacarídeos. Chiang e Johnson (1977) encontraram um aumento significativo de glicose, frutose, maltose, melibiose, maltotriose e maltotetose, quando processaram farinha de trigo num extrusor Brabender com taxa de compressão 3:1. Este estudo mostrou a presença de melibiose o qual não foi detetada na matéria-prima pela cromatografia de papel, que pode ter sido formada pela degradação da rafinose. O aumento característico da frutose no produto extrusado foi atribuído a degradação da sacarose. O aumento dos teores de açúcares indicam que as ligações glicosídicas (2 → 1) da sacarose, rafinose e da ligação (1 → 4) dos oligossacarídeos e do amido foram quebradas pela ação combinada de alta temperatura, alta pressão e severidade de cisalhamento (umidade: 19%, temperatura: 225°C e velocidade de rotação: 200 rpm) durante o processo de extrusão.

Mercier & Feillet (1975) estudaram o efeito da temperatura, teor de umidade inicial e relação de amilose/amilopectina, nas mudanças físico-químicas dos componentes dos carboidratos de cereais, usando extrusor de dupla rosca engrenada e co-rotativo (Creusot-Loire, BC 45). Um

aumento na temperatura de extrusão de 70 a 225°C com 22% de umidade na matéria-prima, provocou um acréscimo de carboidratos solúveis em água, sendo mais intenso este fenômeno no amido de milho ceroso, seguido pelo de milho normal e finalmente pelo amido de trigo e arroz. Este efeito diminuiu a medida que houve aumento no teor de amilose. Também foi observado que praticamente não houve a formação de frações solúveis em etanol, indicando que a extrusão solubiliza o amido em forma macromolecular, sem formação de malto-dextrinas. Por outro lado, Mercier (1977) extrudou amido de batata, usando o mesmo extrusor, e encontrou uma fração solúvel em 80% de etanol, indicando a formação de oligossacarídeos com peso molecular inferior a 2.000. A quantidade relativa desta fração aumentou a um máximo de 16% quando a temperatura de extrusão alcançou 190°C a uma umidade inicial de 23%. Oligossacarídeos com grau de polimerização (DP) de 1 a 11 unidades de glicose foram observados na fração solúvel em etanol, mediante cromatografia Biogel P-2. Esta diferença no comportamento entre os amidos de batata e os de cereais foi atribuída a presença de um maior número de éster fosfórico no amido de batata ou pela diferença de estrutura do grânulo de amido.

Reinikainen et al (1986) estudaram o efeito do processo de extrusão na distribuição do peso molecular (PM) dos polímeros provenientes do amido, usando o mesmo extrusor citado anteriormente. O amido de trigo, antes e depois da extrusão, apresentou um valor de dextrose equivalente (D.E.) igual a zero. Entretanto, a distribuição do peso molecular determinado por cromatografia de gel permeável mostrou que a razão entre PM <

$2 \times 10^6$  e  $PM > 2 \times 10^6$  foi de 0,30 para o amido nativo e de 0,27 a 0,45 para o amido extrusado, sendo que nenhuma das frações obtidas apresentaram PM menor que 2.000. Estes resultados estão em concordância com os estudos realizados por Mercier & Feillet (1975).

Kervinen et al (1984) estudaram as mudanças ocorridas na estrutura e nas propriedades funcionais do amido de trigo extrusado sob tratamento ácido (0 - 1,5% p/p) e alcalino (0 - 4% p/p) e sob várias condições de extrusão (temperatura: 130 - 190°C, umidade inicial: 15 - 60%), utilizando o extrusor Creusot Loire BC 45. O tratamento com ácido fosfórico e hidróxido de sódio aumentou, marcadamente, a razão entre  $PM < 2 \times 10^6$  e  $PM > 2 \times 10^6$ , o qual indicou um certo grau de hidrólise do amido. O efeito da concentração de ácido, na estrutura do amido, mostrou produtos com PM na faixa de  $2 \times 10^3$  a  $2 \times 10^6$ , tendo o rendimento destes aumentado de 32 para 79%, quando foi usada uma concentração de ácido de 0 a 1,21% (p/p). A pequena fração (6%) de moléculas com aproximadamente  $PM < 2.000$  e com baixo valor de D.E., mostraram que somente uma pequena quantidade de moléculas, com pesos moleculares menores que 2.000, resultaram da quebra do amido durante a extrusão. Um aumento no teor de umidade da matéria-prima de 15 a 60%, com condições fixas de temperatura da massa (160°C) e concentração de ácido (1% p/p), reduziu a quantidade de moléculas de  $PM < 2 \times 10^6$  de 82 a 34%. Este fato foi atribuído a um baixo cisalhamento mecânico que desfavorece a ruptura do amido. Uma menor extensão no grau de hidrólise foi observado no amido com o uso de álcali. Uma concentração de álcali de 3,2% (p/p), sob as mesmas

condições de processo, aumentou de 27 para 59% a razão das das moléculas com PM entre  $2 \times 10^3$  a  $2 \times 10^6$ .

Outros autores (Owusu et al, 1983) processando o amido de milho no mesmo extrusor mas sob condições mais severas de extrusão (temperatura:  $170^\circ\text{C}$ , umidade: 23% e velocidade de rotação da rosca: 70 rpm), constataram a presença de maltose e outros carboidratos de baixo peso molecular, quando analisado em cromatografia de papel. Este efeito ficou mais evidente quando foi examinada a fração solúvel em água, pela velocidade de sedimentação por ultracentrifugação, a qual indicou a presença de quantidades substanciais de material de peso molecular baixo, na amostra tratada, em ambos os níveis de alta temperatura e umidade. Esta observação implica que, embora a hidrólise parcial não predomine no amido de cereal extrusado, condições específicas podem produzir tais produtos finais. Estes resultados são similares aos resultados obtidos por vários autores (Chiang & Johnson, 1977; Korn & Harper, 1982; Gomez & Aguilera, 1983).

c. Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA).

As transformações que ocorrem no amido, pelo tratamento térmico, afetam o IAA e o ISA. Consequentemente, estas propriedades funcionais do produto são indicadores dos fenômenos que ocorrem na extrusão (Linko et al, 1981b). De acordo com vários autores (Anderson et al, 1970; Mercier & Feillet, 1975; Kim & Rottier, 1980) existe uma estreita relação, em vários produtos amiláceos, entre temperatura de

extrusão e IAA e ISA. Na maioria destes produtos, o IAA alcança um valor máximo a uma temperatura de 180 - 200°C, decrescendo após esta. O ISA, entretanto, aumenta constantemente com o aumento da temperatura e a partir do ponto de IAA máximo este aumento é mais significativo (Linko et al, 1981b; Mercier & Feillet, 1975).

Kervinen et al (1984) estudaram o efeito de ácido, álcali e umidade inicial do amido de trigo nos IAA e ISA dos produtos extrusados, mantendo a temperatura da massa constante a 160°C, utilizando um extrusor Creusot Loire BC 45. Estes autores verificaram que, em geral, aumentando-se os níveis de umidade inicial, constatará-se um aumento do IAA com simultânea diminuição do ISA, exceto no caso de uso de altos níveis de ácido fosfórico (cerca de 1,0% , p/p). Entretanto, um aumento no teor de ácido fosfórico diminuiu o IAA, aumentando o ISA. Por outro lado, um aumento no teor de hidróxido de sódio aumentou o IAA e diminuiu o ISA, mas com menor eficiência. O efeito da temperatura da massa no IAA e no ISA foi menos significativo. O maior ISA de 54% foi obtido após extrusão com 15% de umidade, 190°C de temperatura da massa e 1,5% de concentração de ácido. Estes dados estão de acordo com o trabalho reportado por Cabrera (1978) que estudou o efeito do pH nas propriedades físico-químicas do amido, usando extrusor Brabender modelo 2403 (L/D = 25). Este autor concluiu que a solubilidade e grau de polimerização do amido foram influenciados pelo pH durante o processo de extrusão. A solubilidade e o valor de D.E. aumentaram com a amostra de pH inferior a 4,0, resultado de uma hidrólise parcial do amido.

#### d. Viscosidade da pasta de amido

A viscosidade da pasta de amido depende principalmente do grau de gelatinização dos grânulos de amido e extensão de ruptura de suas moléculas.

O efeito da temperatura de extrusão (120 - 250°C) e o teor de umidade (12 - 30%) nas viscosidades da pasta a quente (95°C) e da pasta a frio (25°C) de amido de milho, foi investigado por El-Dash et al (1983), usando um extrusor Brabender (20 L/D, taxa de compressão de 3:1 e Ø do orifício da matriz de 3 mm). A viscosidade da pasta a quente foi influenciada pelas duas variáveis, quando a velocidade do parafuso (160 rpm) foi mantida constante, sendo que num dado teor de umidade o aumento da temperatura aumentou a viscosidade da pasta a quente. Por outro lado, foi observada uma maior viscosidade da pasta a frio (25°C) com uma combinação de 17 - 24% de umidade e 160 - 205°C de temperatura. Fora destas condições, houve uma redução na viscosidade.

O efeito das variáveis (temperatura, umidade inicial e velocidade de rotação da rosca) na viscosidade da pasta de amido de milho a frio (25°C) e após cozimento (50°C) foi estudada por Owusu et al (1983), usando extrusor Creusot Loire BC 45. A viscosidade a frio foi influenciada pela umidade da matéria-prima, como variável mais significativa ( $p < 0,01$ ), seguida da temperatura de primeira e de segunda ordem, e da interação da temperatura e umidade. Para a viscosidade da pasta a frio (50°C), após cozimento, a sequência das variáveis



apresentaram significância semelhante à anterior, exceto por duas outras variáveis de segunda ordem (velocidade da rosca e umidade). Estas contribuíram com um nível de significância de  $p < 0,05$ .

#### e. Estrutura cristalina do amido

As modificações da estrutura do grânulo de amido pela extrusão tem sido identificadas pelo uso de difração padrão de raio-X. Charbonniere et al (1973) estudaram os efeitos do processo de extrusão nas mudanças da estrutura cristalina do amido. Estes autores citaram que o processo de extrusão destruiu a estrutura cristalina organizada, com diferentes graus de intensidade, dependendo da relação entre amilose e amilopectina, e das variáveis independentes utilizadas, como umidade e cisalhamento.

No amido de mandioca, com teor de lípidos inferior a 0,1%, uma redução da cristalinidade foi observada numa temperatura de extrusão baixa (cerca de  $70^{\circ}\text{C}$ ). Em temperaturas mais elevadas, a estrutura cristalina foi completamente destruída, resultando em um padrão típico de estado amorfo, identificado por difração de raio-X (Mercier, 1980).

Kim e Rottier (1980) usaram um extrusor mono-rosca de Battenfeld para estudar o efeito de diferentes temperaturas de extrusão, na estrutura do grânulo de amido de trigo, através de um microscópio eletrônico de varredura (SEM). Os resultados mostraram que quando a temperatura de extrusão alcançou  $90^{\circ}\text{C}$ ,

não foram observadas mudanças na estrutura original do grânulo, apesar de alguns destes amidos terem apresentado um achatamento e dano mecânico. Entretanto, a temperatura de 125°C, todos os grânulos de amido apresentaram danos mecânicos.

Donavan (1977) com o auxílio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), considerou a temperatura endotérmica do amido (temperatura de gelatinização), em determinada temperatura mínima, correspondente a um início da desnaturação do estado agregado do biopolímero nativo, resultante de uma mudança repentina da estrutura cristalina.

Gomes & Aguilera (1984), estudando o efeito do processo de extrusão na mudança da estrutura do grânulo do amido, com o auxílio de DSC, verificaram que o amido nativo apresenta um pico característico de transição de calor endotérmico, enquanto que este pico é ausente em amidos extrusados. Os autores concluíram que as amostras em estudo não apresentaram grânulos de amido intato.

## 2. Efeito do processo de extrusão na sacarificação do amido.

Vários pesquisadores já confirmaram que o processo de extrusão pode provocar a liquefação do amido e parcial hidrólise das moléculas deste (Chiang & Johnson, 1977; Fabion et al., 1982; Korn & Harper, 1982).

Linko et al (1980) aplicaram o processo de extrusão como pré-tratamento direto do amido de cevada, para subsequente sacarificação por via enzimática, usando um extrusor

Creusot-Loire BC 45 de dupla rosca (150 rpm e umidade de 25%), e obtiveram um amido extrusado com 2 D.E.. Este amido extrusado (10% em suspensão) então foi submetido a sacarificação direta com glicocamilase, alcançando um valor de 98 D.E., após 10 h (60°C a pH 4,5), enquanto que a amostra crua apresentou 89 D.E. somente após 72 h.

As observações feitas pelos autores Linko et al (1980) e Linko & Linko (1981a) indicaram que no processo de extrusão, sob condições brandas ( $T = 120^{\circ}\text{C}$  :  $\text{H}_2\text{O} = 55-65\%$ ) existe uma retenção significativa da atividade residual da enzima. A maior retenção da atividade foi obtida com uso da rosca de menor taxa de compressão, menor tempo de residência, alta taxa de alimentação, matriz de maior diâmetro, alto teor de umidade e menor temperatura da massa.

Linko et al (1980) empregaram alfa-amilase (Thermamyl 60 L) durante a extrusão para liquefação de amido de cevada para subsequente sacarificação. As condições ideais do processo de extrusão, em particular teor de umidade, foi importante para obtenção do melhor rendimento de sacarificação. O típico aumento no valor de D.E. do produto foi observado acima de 40 % da umidade inicial, e o máximo valor, 23 D.E., foi atingido com 55% de umidade e a uma temperatura da massa de cerca de  $120^{\circ}\text{C}$ . O produto com 12 D.E., obtido sob condições de 50% de umidade,  $120^{\circ}\text{C}$  e  $\alpha$ -amilase (104 mg maltose/ g b.s.), analisado por cromatografia de Biogel P-2, revelou a formação de produtos desde a glicose (G1) a oligossacarídeos com 8 unidades de glicose (G8), com quantidade predominante de cinco unidades de glicose (G5). Nos níveis de umidade menores que 15%, ocorreu

rápida inativação da enzima, resultando somente uma liquefação parcial do amido causado pela ação mecânica.

Hakulin et al (1983) estudaram o efeito do amido de trigo, liquefeito pela extrusão, com e sem adição de  $\alpha$ -amilase, na redução do tempo de sacarificação. O experimento foi conduzido com o extrusor de dupla rosca da Werner & Pfleiderer, Contínuo 58 (L = 1222,5 mm e 3 elementos de amassamentos localizados em 590, 835 e 1080 mm). O estudo demonstrou que a redução mais significativa no tempo de sacarificação em sistema de batelada, foi obtido quando o amido foi liquefeito com a pasta contendo 60 % de água a temperatura de massa de 120°C, taxa de alimentação de 1500 g/min, rotação da rosca de 250 rpm e 0,9 % (p/p, b.s.) de  $\alpha$ -amilase 120 L adicionados imediatamente após a iniciação da gelatinização no extrusor, entre os primeiros dois elementos de amassamento. Na amostra obtida sob estas condições, foi alcançado um valor de 96 D.E. em 22 horas com a sacarificação conduzida a 60°C com 0,36 % (p/p, b.s.) de glicoamilase 150 L. O efeito da umidade inicial da matéria-prima, em conversão de amido extrusado durante sacarificação, mostrou que a medida que aumentou o teor de água (40 a 65 %) aumentou o valor de D.E.. O efeito da adição de  $\alpha$ -amilase em diferentes zonas (localizados a 590, 835 e 1080 mm da rosca), nos três experimentos, tiveram pouca influência no valor D.E. alcançado (89,5; 90,1 e 91,2, respectivamente) com 10 horas de sacarificação. Os mesmos autores também tentaram mostrar que o extrusor pode ser empregado como reator contínuo para realizar simultaneamente a gelatinização, liquefação e a sacarificação, adicionando enzimas  $\alpha$ -amilase e glicoamilase

durante o processo de extrusão. No ensaio, a glicoamilase foi adicionada na última zona, a qual a temperatura foi mantida aproximadamente entre 60 e 65°C. Nas condições do experimento, a  $\alpha$ -amilase não foi inativada após a extrusão e antes da sacarificação. O valor de D.E. foi de 75 após 1 hora e 94 após 5 horas do tempo total de processamento comparados com D.E. de 63 e 86, respectivamente, quando a glicoamilase foi adicionada após extrusão e 21 horas após o tempo total de processamento. O xarope apresentou D.E. de 97 contendo 94 % de glicose. Além disso, somente 0,5 % dos sólidos insolúveis estavam presentes quando a sacarificação se iniciou no extrusor, em comparação com 2-5 % encontrados em outros experimentos, indicando claramente uma redução na retrogradação.

Linko et al (1984a) utilizaram o extrusor como um reator de modificação termomecânica e enzimática de amido para produção de xarope de glicose e maltose. Eles utilizaram amido de cevada liquefeito durante a extrusão, com a adição de  $\alpha$ -amilase termoestável 120 L (Bacillus licheniformis). Posteriormente, este foi submetido a sacarificação com glicoamilase (Aspergillus niger) para obtenção de xarope de glicose e com  $\beta$ -amilase de cevada e/ou pullulanase para conversão a xarope de maltose. O valor de D.E., após extrusão e antes da sacarificação, aumentou com o aumento da umidade inicial de 40 para 60 %. A temperatura da massa (105 - 160°C) na extrusão influiu muito pouco na subsequente sacarificação, exceto com a amostra submetida a 160°C. O valor de D.E. alcançado após 10 horas de sacarificação com glicoamilase, foi somente 76, comparado com as amostras extrusadas a temperatura inferior de 160°C, que apresentaram uma

faixa de valores de D.E. de 90 a 95. O xarope de glicose com maior valor de D.E., aproximadamente 96 (para 30 % b.s.) e 98 (para 10 % b.s.), foi obtido com 24 horas de sacarificação após extrusão-liquefação a 135°C (temperatura da massa), com 60 % de umidade inicial e com 1,5 % (p/p,b.s.) de  $\alpha$ -amilase termoestável. O xarope (45 D.E.) contendo 87,5 % de maltose foi obtido após 25 horas de sacarificação com amostra extrusada com valor inicial de D.E. em torno de 1,3 (125°C, 19 % de teor de umidade inicial, sem  $\alpha$ -amilase). Estes resultados mostraram que o uso de  $\alpha$ -amilase durante a extrusão não influenciou a obtenção de alto teor de maltose na etapa posterior.

## E. PRODUÇÃO DE ETANOL POR FERMENTAÇÃO DO AMIDO EXTRUSADO

O conjunto de modificações que ocorrem na estrutura do amido pela extrusão (gelatinização e dextrinização), aliada as vantagens tecnológicas e econômicas, motivaram o interesse de se introduzir este processo, como tratamento prévio do amido, na tecnologia de produção de etanol a partir dos materiais amiláceos.

As vantagens tecnológicas incidem na eliminação da fase da liquefação enzimática do amido, com o uso de  $\alpha$ -amilase, e a redução do tempo de processamento, principalmente do cozimento. O amido, sendo previamente tratado pela extrusão, requer um tempo mínimo para alcançar um alto grau de gelatinização e liquefação (Grossmann, 1986), permitindo simultaneamente a sacarificação e fermentação, com adição de glicoamilase e levedura, respectivamente (Korn, 1982).

Sob o ponto de vista econômico (Korn, 1982), o processo requer baixo consumo de energia e resulta numa diminuição das etapas de processo, com a eliminação do uso de  $\alpha$ -amilase, devendo influir na redução nos custos de produção.

Ben-Gera et al (1984), baseados no trabalho de Rokey (1981), afirmaram que o rendimento de álcool, produzido a partir do amido tratado por extrusão, sob condição de alta umidade, foi similar ao obtido pelo processo convencional, o qual aplica vapor na etapa de cozimento e liquefação. Entretanto, a necessidade de energia pelo processo de extrusão foi menor, conforme mostrado na Tabela 4.

TABELA 4 Rendimento em álcool obtido a partir de milho (12% umidade) por diferentes métodos de cozimento e seus respectivos requerimentos de energia.<sup>1)</sup>

	Método de Cozimento			
	Extrusão		Cozim. convenc. (vapor)	
	baixa umidade	alta umidade	contínuo	descontínuo
Umidade inicial (%)	8-18	25-60	60-80	60-80
Rendimento em álcool (l/t de milho)	315-345	330-390	330-390	330-390
kcal/l de álcool produzido	400-535	200	727-812	> 812

<sup>1)</sup> Rokey (1981), citado por Ben-Gera (1984)



Um estudo comparativo entre extrusão e cozimento convencional de milho, para produção de álcool, foi realizado por Korn & Harper (1982), usando extrusor (Autogeno Brady 206). A amostra extrusada foi obtida nas seguintes condições: taxa de alimentação de 5,2 e 6,8 kg/min, temperatura de descarga de 160 e 182°C e umidade inicial de 15,1 a 19,3%. No sistema convencional de cozimento para gelatinização do amido, usou-se tanto um cozedor sob pressão atmosférica como uma autoclave (121°C por 20 min). Para estes tratamentos, foram adicionados  $\alpha$ -amilase com a finalidade de obter amido liquefeito. Posteriormente, procederam simultaneamente a sacarificação e fermentação, adicionando amiloglicosidase (Rhizopus SP) e fermento comercial. Para as amostras extrusadas em diferentes condições, apenas foi realizada a sacarificação e a fermentação. Após 24 horas de fermentação a 32°C, todas as amostras extrusadas, apesar de tratadas em diferentes condições, apresentaram rendimento de álcool superior a amostra gelatinizada convencionalmente. Nas melhores condições de extrusão, observou-se um aumento do rendimento de etanol de 8,4% sobre a amostra autoclavada, e de 33,3% em relação a amostra cozida sob pressão atmosférica.

Linko et al (1984a) adaptaram o processo de extrusão para produção de etanol, a partir de amido e farinha de cevada, usando um extrusor Creusot-Loire BC 45, nas seguintes condições: umidade inicial: 40-60%, temperatura: de 105 a 160°C, e 0,3% (p/p, b.s.) de  $\alpha$ -amilase (Thermamyl 120 L). As amostras extrusadas foram sacarificadas com glicoamilase a 60°C durante 1 a 5 h, até que a temperatura da pasta atingiu 30°C, quando então

se adicionou Sacharomices cerevisiae para iniciar a fermentação alcoólica. O melhor resultado, na produção de etanol a partir do amido de cevada, foi obtido quando a fermentação foi iniciada com um valor de D.E. de aproximadamente 58 (1 h de sacarificação). Sob estas condições, a produção máxima de etanol (109 g/l) foi obtida em 44 h com o xarope de amido (22,5% b.s.). Para a farinha integral de cevada a melhor produção de etanol (90 g/l) foi obtida em 48 h, quando esta farinha foi extrusada a 135°C, com 50% de umidade e 0,12% (p/p, b.s.) de enzima  $\alpha$ -amilase. Estes valores foram significativamente maiores que os obtidos pelo típico processo de fermentação convencional descontinuo.

Grossmann (1986) estudou com o auxílio de extrusor (Brabender modelo GNF) o efeito do amido de mandioca extrusada sob diferentes condições operacionais de extrusão (umidade: 15 - 27%, temperatura: 100 - 220°C, velocidade da rosca: 70 - 190 rpm e diâmetro do orifício da matriz: 2 - 6 mm), para sua utilização como substrato na etapa posterior de sacarificação e fermentação simultânea. Os resultados mostraram que, 92% de rendimento médio de álcool foram obtidos com as amostras extrusadas, enquanto o amido cru produziu aproximadamente 56,5% de álcool, durante 9 h de fermentação a 30°C.

### III. MATERIAL E MÉTODOS

#### A. MATERIAL

##### 1. Matéria-prima

Para a realização deste trabalho, foi utilizado amido de mandioca comercial, fornecido pela Lorenz National Ind. Ltda. (Guaramirim - S.C., Brasil).

##### 2. Reagentes

Nas determinações químicas foram utilizados reagentes de pureza analítica.

Nos ensaios de liquefação e sacarificação utilizou-se  $\alpha$ -amilase (Thermamyl 60 L) de Bacillus licheniformes e amiloglicosidase Novo (AMG 300 L), de Aspergillus niger, fornecidos pela Novo Industri do Brasil Ind. Com. Ltda (São Paulo - S.P., Brasil).

Nos ensaios de fermentação utilizou-se a levedura Saccharomyces cerevisiae, de fermento prensado comercial da marca Fleischman. (Jundiaí - S.P., Brasil).

## B. MÉTODOS

### 1. Composição química da matéria-prima

#### a. Umidade

O teor de umidade foi determinado a 130°C durante 1 hora no "Semi-Automatic Moisture Tester Brabender", segundo o método nº 45-15A da AACC (1969).

#### b. Proteína

O teor de proteína foi calculado através da determinação do nitrogênio pelo método Kjeldahl, segundo o método nº 46-13 da AACC (1969), usando-se o fator de 6,25 para conversão de nitrogênio em proteína.

#### c. Amido

Foi determinado de acordo com o método de CHIANG & JOHNSON (1977).

#### d. Fibra

Foi determinado de acordo com o método de KAMER & GINKEL (1952).

e. Gordura

O conteúdo de gordura foi determinado por extração com éter de petróleo em aparelho Soxhlet, segundo o método nº 30-20 da AACC (1969).

f. Cinza

O teor de cinza foi determinado pela calcinação das amostras a 600°C, por 4 horas, segundo o método nº 08-01 da AACC (1969).

## 2. Extrusão do Amido

O ensaio de extrusão do amido foi realizado utilizando-se o extrusor desenvolvido no Centro de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA) - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Rio de Janeiro, RJ, BRASIL.

a. Extrusor

O extrusor de laboratório utilizado para o trabalho apresenta os seguintes componentes:

- i. Alimentador, de forma cônica, acoplado na parte inicial e superior do cilindro, com parafuso vertical de velocidade variável.
- ii. Cilindro, de aço inox, com ranhuras retilíneas internas. Aquecido externamente por um sistema de indução elétrica, em 4

zonas distintas, e ao mesmo tempo circundado por canaletas, em forma anelar, por onde circula água fria (1ª zona) e ar de resfriamento (nas demais zonas). A liberação do ar de resfriamento, nas zonas distintas, é feita separadamente e controlada por válvulas ligadas a termopares que acionam o sistema automático.

iii. Rosca sem fim, única, apresentando uma relação comprimento/diâmetro de 380/19 (mm/mm), uma taxa de compressão 1:3 e passo 1 (unitário).

iv. Matriz, com abertura de diâmetros e formas diferentes, presa por um suporte fixado na extremidade do cilindro.

v. Dinamômetro (Do-Corder) acoplado ao extrusor com velocidade de rotação regulável.

#### b. Preparação das amostras

##### i. Condicionamento normal do amido de mandioca

Devido a capacidade limitada do desenvolvedor de massa Brabender, utilizado como homogeneizador, foram realizadas 4 repetições de 242,5 g (b.u.) cada, no preparo da amostra de cada experimento.

Para cada experimento, utilizou-se 970 g de amido, com teor de umidade inicial de 13,4 %. As amostras foram condicionadas para o nível de umidade final desejado (14,3; 16,0; 20,0; 24,0 e 25,7 %), mantendo assim constante o peso de sólidos para todas as amostras (840 g b.s.).

Esta quantidade de amido foi colocada no desenvolvedor, adicio

nando-se lentamente a quantidade de água necessária. A velocidade das pás internas foi fixada em 60 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, esta foi aumentada para 120 rpm e mantida por mais 5 minutos.

A quantidade de água a ser adicionada (Apêndice A) em cada ensaio foi calculada usando-se a seguinte fórmula:

$$Q = \frac{840 \times U_f}{100 - U_f} - X_0$$

Onde:

Q = Quantidade de água a ser adicionada (ml)

840 = Quantidade de amido na base seca (g)

U<sub>f</sub> = Umidade final do amido (%)

X<sub>0</sub> = 130 ml (quantidade de água já presente nos 970 g de amido)

#### ii. Condicionamento com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Amostras de amido de mandioca de 242,5 g (b.u.) cada, foram colocadas no desenvolvedor de massa e a seguir foi adicionado as soluções de ácido sulfúrico, previamente preparadas em diferentes normalidades. Estas soluções de ácido foram preparadas em normalidades iniciais diferentes, para cada experimento, devido a amostra final (840 g b.s.) necessitar de diferentes teores de umidade (13,3; 16,0; 20,0; 24,0 e 26,7%). A homogeneização seguiu a metodologia descrita no item anterior, substituindo o volume de água a ser adicionado por solução de ácido (Apêndice B).

O cálculo para determinar a normalidade da solução inicial de

ácido foi feito utilizando-se a seguinte fórmula:

$$N_o = \frac{N_f \cdot Q_t}{Q} = \frac{N_f (Q + 130)}{Q}$$

Onde:

$N_o$  = Concentração inicial da solução ácida  
(normalidade)

$N_f$  = Concentração final na amostra  
(normalidade)

$Q$  = Quantidade da solução ácida a ser adicionada (ml)

$Q_t$  =  $Q + 130$ , quantidade total de solução na amostra final (ml).

130 = Quantidade de água já presente na amostra (ml).

#### c. Determinação do fluxo de alimentação

A vazão de alimentação no extrusor é função do teor de umidade da matéria-prima e da velocidade da rosca do alimentador. Com a finalidade de manter constante o fluxo de material, que é um dos parâmetros operacionais mantido constante em todos os ensaios foi necessário ajustar a velocidade desta vazão para cada nível de umidade das amostras.

A vazão dos materiais, de diferentes umidades em função das diversas velocidades da rosca, foi determinado em triplicata, de acordo com Grossmann (1986) e ilustrado na figura 2. Baseado nestes dados, selecionou-se uma vazão de 65,0 g/min



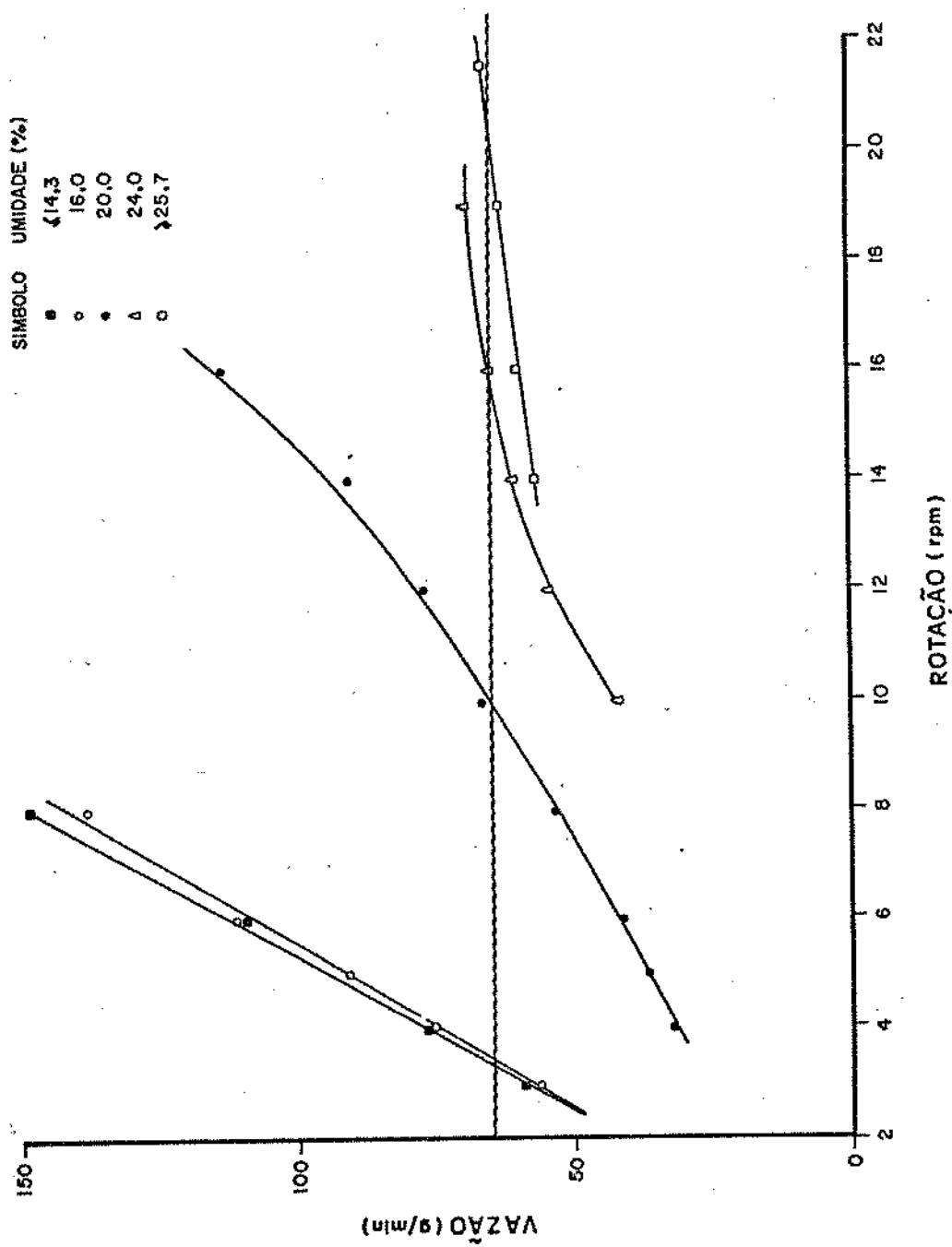


FIGURA 2. Vazão de alimentação em função da rotação da roseca do alimentador.

(b.u.), atendendo assim todas as amostras com diferentes teores de umidade. Além disso, estudos preliminares mostraram que esta faixa de vazão proporcionou um bom funcionamento do extrusor.

#### d. Processamento

O processo de extrusão foi iniciado após terem sido atingidas as temperaturas desejadas nas diferentes zonas. Para todos os ensaios, a temperatura da primeira e segunda zonas foi mantida a 80 e 100°C, respectivamente. A 3ª e 4ª zonas foram mantidas a temperaturas estabelecidas no desenho experimental. Também foram fixados os seguintes parâmetros operacionais do extrusor: velocidade da rosca de 100 rpm, taxa de compressão de 1:3, diâmetro da matriz de 4 mm e taxa de alimentação de material de 65,0 g/min.

Sob estas condições, o amido de mandioca cru condicionado (com água ou ácido) foi introduzido no alimentador vertical, tendo-se o cuidado de sempre manter o nível de material constante durante o processo.

A parte inicial do material extrusado foi separada e descartada, até que o torque apresentasse uma oscilação mínima, indicando um regime do processo praticamente estável. Posteriormente foram coletadas 5 amostras; cada uma durante de 1 minuto, em intervalos de 2 minutos, registrando-se o torque indicado no painel do aparelho. O restante do material extrusado foi coletado até se obter aproximadamente 700 g deste. Este processo foi repetido para cada condição operacional.

As amostras coletadas foram deixadas em repouso por 1 h.

Em seguida foram pesadas e seus diâmetros determinados para se avaliar os respectivos rendimentos do processo e taxa de expansão. Posteriormente, estas amostras foram misturadas com o restante do material e todos foram secos em estufa com circulação de ar, a 50°C por 8 h. A seguir foram moidos (moinho de facas, marca Tigre, tipo CV2); peneirados (tela com abertura de 2 mm) e posteriormente reduzidos em tamanho, utilizando-se o sistema de quebra e redução do moinho de rolo (Brabender Quadrumat Senior).

### 3. Análise estatística

#### a. Delineamento experimental

O delineamento central composto rotacional de modelo de 2ª ordem, aplicável a metodologia de superfície de resposta (MSR), proposta por Box & Hunter (1957) foi utilizado com a finalidade de estudar o efeito das variáveis independentes (umidade, temperatura e concentração de ácido) nas propriedades do amido de mandioca extrusado (ex: ISA, IAA e outros). Na primeira etapa, estudou-se o efeito combinado da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão. Na segunda estudou-se o efeito combinado da concentração de ácido sulfúrico, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão.

As variáveis foram estudadas em 3 níveis codificadas como -1, 0 e 1. Estes níveis foram definidos pela equação:

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\Delta X_i}$$

onde:

$x_i$  = valor codificado da variável  $X_i$

$X_i$  = valor real da variável

$\bar{X}_i$  = valor real da variável no ponto central

$\Delta X_i$  = valor do intervalo de variação de  $X_i$

Os valores máximos e mínimos de cada variável independente foram escolhidos dentro das possibilidades operacionais do processo de extrusão.

O delineamento composto central, para modelos de segunda ordem, requer um número mínimo de experimentos, consistindo de 13 ensaios para  $K = 2$  variáveis (umidade e temperatura) e 20 ensaios para  $K = 3$  variáveis (concentração de ácido, umidade e temperatura). Estes ensaios obedecem as seguintes combinações de níveis de variáveis codificadas:  $2^k$  fatoriais (combinam os níveis de +1 e -1),  $2k$  axiais (combinam com +  $\alpha$  ou -  $\alpha$  com os outros em 0) e o restante dos ensaios no ponto central (todas as variáveis no nível 0). O valor de  $\alpha$  depende do número de pontos da porção fatorial do delineamento e este valor é definido pela equação (Box & Wilson, 1951):

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2^k)^{1/4}$$

onde:  $F$  e  $K$  correspondem a porção fatorial e ao número de variáveis independentes, respectivamente.

O delineamento estatístico elaborado, que determina o número de experimentos e as combinações de variáveis de diferentes níveis, são apresentados nas tabelas 5 e 6.

TABELA 5 - Delineamento Experimental Composto Rotacional para duas variáveis independentes<sup>1)</sup> e três níveis de variação .

EXPERIMENTO	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)
1	-1	-1	16	120
2	1	-1	24	120
3	-1	1	16	200
4	1	1	24	200
5	0	0	20	160
6	0	0	20	160
7	0	0	20	160
8	0	0	20	160
9	0	0	20	160
10	0	+ α	20	217
11	0	- α	20	103
12	+ α <sup>2)</sup>	0	25,7	160
13	- α	0	14,3	160

<sup>1)</sup> x<sub>1</sub> e X<sub>1</sub> = umidade da matéria-prima em unidade codificada e real, respectivamente.

x<sub>2</sub> e X<sub>2</sub> = temperatura de extrusão em unidade codificada e real, respectivamente.

<sup>2)</sup> α = 1,414 para K = 2 (duas variáveis independentes)

TABELA 6 - Delineamento Experimental Composto Rotacional para três variáveis independentes<sup>1)</sup> e três níveis de variação.

EXPERIMENTO	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	X <sub>3</sub> (ND)
1	-1	-1	-1	16	120	0,02
2	-1	-1	1	16	120	0,06
3	1	-1	-1	24	120	0,02
4	1	-1	1	24	120	0,06
5	-1	1	-1	16	200	0,02
6	-1	1	1	16	200	0,06
7	1	1	-1	24	200	0,02
8	1	1	1	24	200	0,06
9	0	- α	0	20	93	0,04
10	0	+ α	0	20	227	0,04
11	- α <sup>2)</sup>	0	0	13,3	160	0,04
12	+ α	0	0	26,7	160	0,04
13	0	0	- α	20	160	0,006
14	0	0	+ α	20	160	0,07
15	0	0	0	20	160	0,04
16	0	0	0	20	160	0,04
17	0	0	0	20	160	0,04
18	0	0	0	20	160	0,04
19	0	0	0	20	160	0,04
20	0	0	0	20	160	0,04

<sup>1)</sup> x<sub>1</sub> e X<sub>1</sub> = unidade de matéria-prima em unidade codificada e real, respectivamente

x<sub>2</sub> e X<sub>2</sub> = temperatura de extrusão em unidade codificada e real, respectivamente

x<sub>3</sub> e X<sub>3</sub> = concentração de ácido em unidade codificada e real, respectivamente

<sup>2)</sup> α = 1,618 para K = 3 (três variáveis independentes)

## b. Análise dos resultados

Para analisar o efeito das variáveis independentes, em níveis diferentes, foi utilizado a metodologia denominada superfície de resposta - MSR ("Response Surface Methodology"). Esta metodologia descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinados K fatores (variáveis independentes) em um experimento. A resposta (variável dependente) poderá ser em função dos níveis nos quais estes fatores são combinados. Em um sistema envolvendo uma resposta Y, que depende das variáveis X1, X2, ..., Xk, a resposta pode ser escrita como se segue:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

Neste estudo, para cada observação (ou resposta) o modelo de segunda ordem foi assumido para algumas regiões dos valores de X (os quais foram: concentração de ácido sulfúrico, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão). Portanto a resposta pode ser escrita como segue:

$$Y_i = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} B_{ij} X_i X_j + e_i$$

onde

$Y_i$  = função-resposta genérica;

$X_i$  = representa as variáveis independentes codificadas;

$B_0, B_i, B_{ii}$  e  $B_{ij}$  = coeficientes de ordem zero, um, dois e de interação, respectivamente;

$e_i$  = erro experimental suposto de disposição normal, variância  $\sigma^2$  e média zero (Myers, 1971);  
 $K$  = representa o número de fatores (variáveis independentes).

A equação (modelo) da regressão múltipla completa, as variáveis independentes e os termos (linear, quadrática e produto), foram analisados quanto a sua significância, através da análise de variância (teste F). Nas análises feitas, com exceção de alguns casos, aqueles termos que apresentaram a probabilidade de significância ( $p \geq 0,05$ ), não foram considerados como influentes no modelo. A equação foi representada na curva de superfície de resposta, com a finalidade de melhorar sua interpretação.

O processamento dos dados e a análise estatística, foram efetuados com o auxílio do computador IBM/370-155 e com o uso do "Statistical Analysis System (SAS)", que fornece as análises de regressão múltipla completas. Os gráficos de representação tridimensional foram elaborados com o auxílio de "Emergraphic program".



#### 4. Propriedades físico-químicas do amido de mandioca extrusado.

##### a. Estrutura cristalina do amido

###### i. Difração de Raio-X

Amostras de amido cru e amido extrusado, finamente moidos ( $\leq 150 \mu$ ), foram usados para a medida das respectivas difrações de Raio-x. O suporte de alumínio com as amostras empacotadas foi montado verticalmente ao difratômetro de Raio-X (Modelo HZ6-4B), equipado com seletor de monocromador de radiação K do alvo de Cobalt. A varredura foi feita com um ângulo de difração ( $2\theta$ ) de 6 a  $30^\circ$ , usando uma fenda de 0,2 mm.

###### ii. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A transição endotérmica que corresponde a faixa de temperatura de gelatinização do amido foi registrada utilizando a célula "Differential scanning calorimetry" - DSC (modelo 910) conectado ao analisador térmico (modelo 1090 B) da Du Pont Instruments.

A determinação da temperatura de gelatinização das amostras (amido de mandioca cru e extrusado) foi feita de acordo com o método utilizado por Wootton & Bamunuarachichi (1979), com pequenas modificações. Cada amostra, (de 1 g b.s.) foi misturada com água destilada suficiente para se ter 60 % de umidade, e homogeneizada em frasco de vidro para se obter uma pasta. Este frasco foi hermeticamente fechado e armazenado durante 6 h a  $4^\circ\text{C}$ . Ao final deste período, este foi deixado a temperatura ambiente até haver equilíbrio térmico. Aproximadamente 10 mg da

pasta foi transferida para um pequeno recipiente de alumínio e imediatamente selado e pesado. O recipiente contendo a amostra foi colocado no forno juntamente com um recipiente vazio (referência) e deixado por cerca de 1 min para alcançar o equilíbrio de temperatura da amostra, na câmara, antes de se iniciar o aumento da temperatura de 25 a 115°C, a uma taxa de varredura de 10°C/min.

O termograma obtido ilustra a temperatura endotérmica a qual é interpretada como temperatura de gelatinização do amido. A faixa de temperatura na qual ocorre esta gelatinização é correspondida pelo pico. O início do pico determina a temperatura inicial de gelatinização ( $T_0$ ), o topo do pico a temperatura de gelatinização máxima ( $T_p$ ) e o ponto em que este pico termina, a temperatura final de gelatinização do mesmo ( $T_f$ ).

### iii. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras (amido de mandioca cru e extrusado) previamente desidratadas, através de estufa a vácuo (EDG - modelo EIV-1) a uma temperatura de 60°C durante 24 h, foram guardadas em dessecador contendo sílica-gel. Posteriormente, as amostras foram cortadas transversalmente a uma espessura de aproximadamente 1 mm e coladas sobre um suporte próprio. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro (aprox. 500 Å) em alto vácuo (Ion Sputter SFC-1100) e examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (Jeol 25S II), com 15 kv de aceleração, para os extrusados, e 2,5 kv de aceleração, para o amido cru.

## b. Viscosidade

A viscosidade das amostras foi determinada usando-se o viscoamilógrafo Brabender munido de um cabeçote de 700 cmg. Utilizou-se 450 ml de água destilada, dos quais cerca de 350 ml foram colocados num becker, adicionando-se a seguir 45 g (b.s.) da amostra de amido, lentamente e com constante agitação, utilizando-se para isso um agitador magnético. A mistura, após a homogeneização, foi transferida para o recipiente do viscoamilógrafo com o auxílio da água destilada restante (100 ml).

A temperatura variou de 25 a 95°C, sendo então mantida nesta temperatura por 20 minutos, e a seguir a temperatura foi reduzida até 50°C. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi constante e equivalente a 1,5°C/min.

As seguintes medidas do amilograma foram tomadas para correlacionar com os tratamentos realizados :

i. Viscosidade da pasta a frio (25°C): é o valor da viscosidade da suspensão, em unidades viscoamilográficas (U.A.), no início do ciclo de aquecimento.

ii. Viscosidade a quente: corresponde ao valor da viscosidade (em U.A.) quando a suspensão chega a 95°C no ciclo de aquecimento.

c. Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

Os índices de absorção de água e de solubilidade em água

das amostras foram determinados empregando-se a metodologia descrita por Linko et al (1980). A amostra de 1,0 g (b.s.), com tamanho de partícula menor que 200  $\mu$ , foi suspensa em 30 ml de água destilada, lentamente e sob agitação, em tubo de centrifuga de 50 ml previamente tarado. A suspensão foi mantida sob agitação constante por 30 minutos a temperatura de 30°C. Em seguida a suspensão foi centrifugada a 3.000xg por 10 minutos. O sobrenadante foi cuidadosamente separado e o peso do resíduo sólido determinado. O sobrenadante foi então evaporado em estufa a 105°C até peso constante. Para cada amostra, o ensaio foi realizado em três repetições.

O índice de absorção da água foi expresso como a relação entre o peso do resíduo sólido e a diferença entre o peso seco da amostra e o peso do resíduo de evaporação.

$$IAA = \frac{\text{peso do resíduo sólido (g)}}{\text{peso seco da amostra (g)} - \text{peso do resíduo de evaporação (g)}}$$

O índice de solubilidade foi expresso então, pela relação percentual entre o peso do resíduo de evaporação e o peso seco da amostra.

$$ISA = \frac{\text{peso do resíduo de evaporação (g)}}{\text{peso seco da amostra (g)}} \times 100$$

#### d. Açúcares redutores

Os teores de açúcares redutores (mg/100g amido) foram determinados de acordo com o método de Somogyi (1945) e Nelson

(1944) após extração efetuada na amostra extrusada conforme Owusu - Ansah et al (1983).

e. Distribuição de peso molecular (PM) do amido de mandioca extrusado.

A distribuição de PM do amido de mandioca extrusado foi determinada pela cromatografia líquida de permeação de gel em alta pressão (HPLC). Este equipamento consiste de : uma bomba (M510); injetor automático (RHEODYNE); coluna U-Bondagel tip E-500 e E-1000 colocado em série e detetor de índice de refração (M410) (Water Associates , Inc., MA, USA). O Módulo conectado ao Integrador (Modelo 745B) foi utilizado para calcular os seguintes dados: tempo de retenção de diferentes pesos moleculares (PM) e as respectivas áreas. A relação entre  $PM > 2 \times 10^6$  e  $PM < 2 \times 10^6$  foi determinada usando-se a seguinte fórmula:

$$\text{Razão} = \frac{\sum \text{área (mm}^2\text{) do PM} < 2 \times 10^6}{\sum \text{área (mm}^2\text{) do PM} > 2 \times 10^6} \times 100$$

Dimetilsulfóxido (DMSO) foi usado como a fase móvel (taxa de fluxo de 0,3 ml/min). As amostras foram dissolvidas em DMSO a 1,0 % (p/v), injetando-se 30  $\mu$ l na coluna. Os padrões de dextranos (Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala, Sweden) de T2000, T500 e T70 que correspondem ao peso molecular variando de 2 milhões, 500.000 e 70.000, respectivamente, foram usados para elaboração da curva de padrão do PM.

#### f. Taxa de expansão

Esta análise foi realizada no produto após a extrusão e antes da secagem. A expansão foi expressa como a relação entre o diâmetro do produto e o diâmetro da matriz. O valor considerado foi obtido através da média aritmética das medidas de 10 diferentes seções de cada amostra.

#### g. Teste de dureza

Todas as amostras foram previamente colocadas em atmosfera contendo solução saturada de  $MgCl_2$  e a temperatura de  $28^{\circ}C$  durante 2 meses com a finalidade de uniformizar o teor de umidade em torno de 10,0 % (Hall, 1957).

A dureza das amostras foi determinada utilizando-se o aparelho "OTAWA TEXTURE MEASURING SYSTEM" Modelo MC 1061 com célula de compressão de 40 mm de diâmetro, carga de compressão de 50 e 453,6 kg, velocidade descendente do cabecote de 13 mm/min, e velocidade do papel de 50 mm/min. As amostras, em formas cilíndricas de 25 mm de comprimento, foram colocadas horizontalmente e comprimidas até o ponto em que a força de resistência transmitida a célula não fosse proveniente do comportamento da massa sob a pressão exercida. Foram feitas 10 repetições para cada amostra.

### 5. Torque

O valor do torque (trabalho desenvolvido), durante o processo de extrusão, foi obtido por leitura do painel indicador do DO-CORDER durante a fase mais estável (menores oscilações nos valores de torque). Os valores foram expressos em Nm.

### 6. Energia

Para quantificar a energia mecânica ( $E_m$ ) envolvida no processo, utilizou-se a seguinte fórmula (Harmann & Harper, 1973; Harper, 1981; Millauer et al, 1984):

$$E_m = \frac{T \cdot W}{m}$$

onde :

$E_m$  = energia mecânica ( kwh/kg )

$T$  = torque ( kNm )

$W$  = velocidade do parafuso ( rotação/seg )

$m$  = fluxo do produto ( kg/h ) (b.u.)

A energia térmica ( $E_t$ ) envolvida no processo foi avaliada através da medida da corrente elétrica (A), nas 4 zonas do cilindro, com o auxílio de um amperímetro.

## 7. Fermentação

- a. Preparação das amostras e determinação de CO<sub>2</sub> durante a fermentação.

Os experimentos de fermentação foram realizados de acordo com o procedimento descrito por Park & Rivera (1982). Amostras de 5, 15, 25 e 35 g (b.s.) (correspondentes a 2,3, 6,8, 11,3 e 15,9% (p/v), respectivamente) de amido de mandioca extrusado, foram adicionados lentamente, sob agitação, a um erlenmeyer de 500 ml contendo 180 ml de água destilada e concentração de amiloglicosidase de 300, 600 e 900 A.G., dependendo do ensaio. Esta suspensão foi deixada em repouso durante 10 min a fim de se reduzir a viscosidade, principalmente no caso de algumas das maiores concentrações de substrato. A seguir, foi adicionado 10 ml de uma suspensão de 15% (p/v) de fermento prensado e ajustado o pH para 3,5 com uma solução de 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Posteriormente, o volume final foi levado a 220 ml, com água destilada.

O mesmo ensaio foi realizado com 25 g (b.s.) de amido de mandioca cru, utilizando-se 180 ml de água destilada contendo uma concentração de amiloglicosidase de 900 A.G..

Este ensaio também foi repetido utilizando-se amido liquefeito, o qual foi preparado conforme o procedimento utilizado por Park & Rivera (1982), com pequenas modificações. Para se preparar este amido liquefeito, a mesma quantidade de amido cru (25 g b.s.) foi diluída em 180 ml de água contendo 1 ml de  $\alpha$ -amilase bacteriana (Thermamyl 60 L), ajustando o pH para 6,0. Esta suspensão foi aquecida usando o viscoamilógrafo Brabender como aquecedor, sob pressão atmosférica. A suspensão foi aqueci-



da a 90°C (1,5°C/min.), e mantida a esta temperatura por 30 min, a seguir reduzida para 30°C. Esta suspensão foi transferida para um frasco erlenmeyer, ajustando-se o pH para 3,5 e adicionando-se uma suspensão de 900 A.G. de enzima amiloglicosidase e a levedura.

Todos os frascos de erlenmeyer contendo as amostras (extrusadas, amido cru e amido liquefeito) foram protegidos da atmosfera por um tubo contendo ácido sulfúrico concentrado e incubado a 30°C sem agitação. Neste sistema, somente CO<sub>2</sub> pode escapar, sendo o vapor de água absorvido pelo ácido, de tal maneira que a perda de peso representou somente a liberação de CO<sub>2</sub>. Num período de aproximadamente 90 h foram determinados periodicamente os pesos dos frascos, até sua estabilização, considerando este ponto como o fim da fermentação.

Após a estabilização de produção de CO<sub>2</sub>, uma alíquota de 10 ml foi retirada e transferida para um tubo de centrífuga. Adicionou-se a este 1,0 ml de tricloroacético (25 %) e centrifugou-se a 3.500 x g durante 10 min. Do sobrenadante, foi retirado 0,1 ml e colocado em um tubo de ensaio, juntamente com 0,9 ml de água destilada e 1,0 ml de solução de butanol (5 g/l). O tubo foi fechado com parafilme e conservado à temperatura de -5°C, para posterior determinação do teor de álcool. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A.G. (unidade de amiloglicosidase Novo): é a quantidade de enzima em que nas condições padrões (25°C e pH 4,30) produzem 1 umol de maltose por minuto.

N.U. (unidade de  $\alpha$ -amilase Novo): é a quantidade de enzima que, sob condições padrão (37°C; pH 5,6), decompõe 5,26

mg de amido por hora.

b. Determinação do teor de álcool

Foi determinado por cromatografia gasosa (cromatógrafo modelo 37 D da Instrumentos Científicos C.G. Ltda.), e equipado com uma coluna de Chromosorb W, de 3,5 m de comprimento, utilizando-se as seguintes condições de operação: temperaturas da coluna, do detector e do vaporizador de 115, 175 e 225°C, respectivamente, vazão de ar de 350 cm<sup>3</sup>/min e vazão de H<sub>2</sub> de 35 cm<sup>3</sup>/min.

c. Rendimento de conversão de amido a etanol

O rendimento da fermentação foi calculada pela fórmula:

$$N = \frac{Er \cdot 100}{Et}$$

onde :

N = rendimento do processo de fermentação ( % )

Er = etanol obtido pelo experimento ( g/220 ml )

Et = etanol teoricamente produzido a partir dos açúcares fermentescíveis totais ( g/220 ml )

O valor de Et foi obtido pelos seguintes fatores:

$$Et = 0,51 \times 1,11 \times f$$

onde :

0,51 = razão etanol/glicose na reação de fermentação

1,11 = quantidade de glicose teoricamente produzida a partir de 1,0 g de amido ( g/220 ml )

f = quantidade de amido ( g )

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentalmente foram determinadas a composição química do amido de mandioca, algumas propriedades físico-químicas do mesmo extrusado (viscosidade da pasta a frio e a quente, mudança de estrutura cristalina do amido, índice de absorção de água, índice de solubilidade em água, distribuição de peso molecular, teor de açúcares redutores, taxa de expansão e dureza), requerimento de torque e rendimentos em álcool dos amidos extrusados em função das variáveis independentes (concentração do ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão).

Os resultados são avaliados e discutidos a seguir:

#### A. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MANDIOCA

A composição química do amido de mandioca é mostrada na tabela 7. O amido apresentou baixo teor de gordura, cinza e a ausência de proteína. Estes resultados estão em concordância com os dados apresentados na literatura (Camara et al, 1982; Rosenthal et al, 1979; Grossmann, 1986).

TABELA 7 - Composição química do amido de mandioca

Componentes	%
Umidade	13,7
Amido	86,0
Proteína	n. d.
Gordura	0,07
Cinza	0,06
Fibra	0,20

n. d.: não detetável

B. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO, UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA E TEMPERATURA DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO DE MANDIOCA PRODUZIDO POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

Os resultados do efeito da interação do teor de umidade inicial da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido sulfúrico ( $X_3$ ) nas propriedades da estrutura cristalina do amido, viscosidade da pasta a frio e a quente, índice de absorção e a solubilidade em água, distribuição de peso molecular do amido, teor de açúcar redutor, dureza e taxa de expansão dos produtos extrusados são apresentados a seguir:

1. Estrutura cristalina do amido

a. Difração de Raio - X

O difratômetro de raio-x tem sido usado para se estudar a cristalinidade do amido, pois a estrutura cristalina do amido diminui com a intensidade em que ocorre a gelatinização (Nara et al, 1978).

O efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, na estrutura cristalina do amido examinada por difração de raio-x, está apresentado na figura 3. O amido de mandioca cru apresentou estrutura cristalina com picos característicos nos respectivos ângulos de difração: 8,0 ; 9,3 ; 16,3 e 22,5°.

As amostras extrusadas apresentaram, de uma forma geral, uma destruição parcial da estrutura cristalina verificada pela eliminação completa do pico em 22,5° e de uma redução parcial na

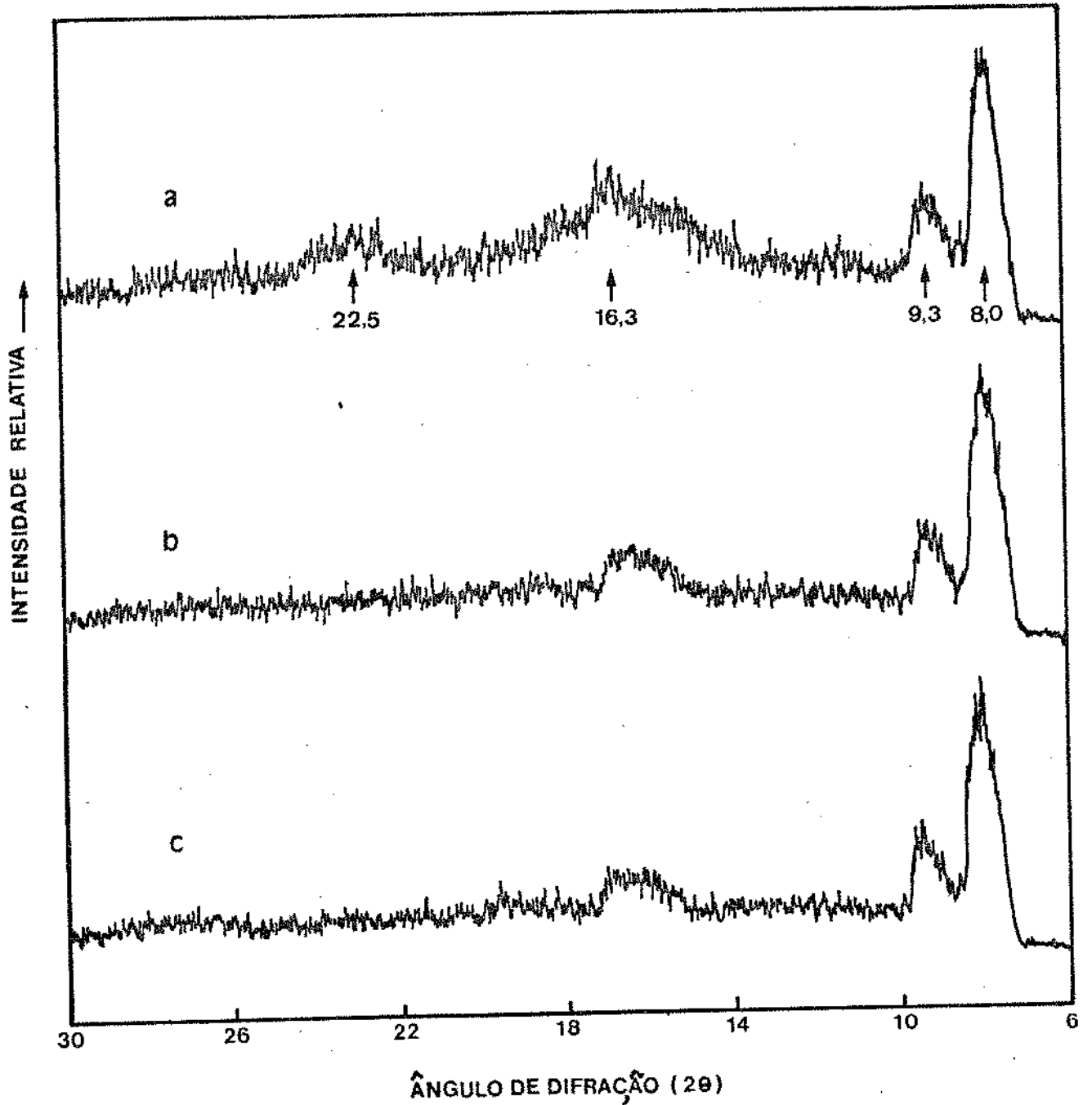


FIGURA 3. Estrutura cristalina do amido cru(a) e extrusados sem ácido(b: 16% H<sub>2</sub>O e 120°C, c: 16% H<sub>2</sub>O e 200°C) observados pelo difratograma de raio-x.

intensidade do pico em  $16,3^\circ$ . Este fato provou que o uso de alta temperatura e o cisalhamento mecânico desenvolvido durante o processo de extrusão não foi suficiente para uma destruição completa da estrutura cristalina do amido. Estes dados diferiram daqueles obtidos por Mercier et al (1980) que cita que o amido de mandioca processado num extrusor com dupla rosca engrenada, na faixa de temperatura de  $70 - 225^\circ\text{C}$  e umidade de 22%, sofreu uma destruição completa de sua estrutura organizada. Esta diferença de resultado pode ser atribuído ao tipo de extrusor empregado e ensaios realizados sob condições diferentes.

O efeito da interação de concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão nas mudanças da estrutura cristalina do amido estão apresentados na figura 4.

As amostras extrudadas com concentração de ácido ao nível de 0,04 N, independente da temperatura e da umidade, apresentaram um comportamento semelhante ao obtido com amostra extrusada sem ácido. Entretanto nos níveis de alta concentração de ácido (0,06 e 0,07 N) as amostras extrusadas apresentaram uma mudança quase completa na estrutura cristalina passando para uma estrutura amorfa. Este fato é atribuído a um maior grau de hidrólise do amido, ocasionado pela presença de ácido como fator responsável pela ocorrência deste fenômeno. Semelhante conclusão foi apresentada por Cabrera (1978) quando este extrusou amido de trigo a nível de baixo pH ( $< 4,0$ ).

#### b. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura foi usada para se



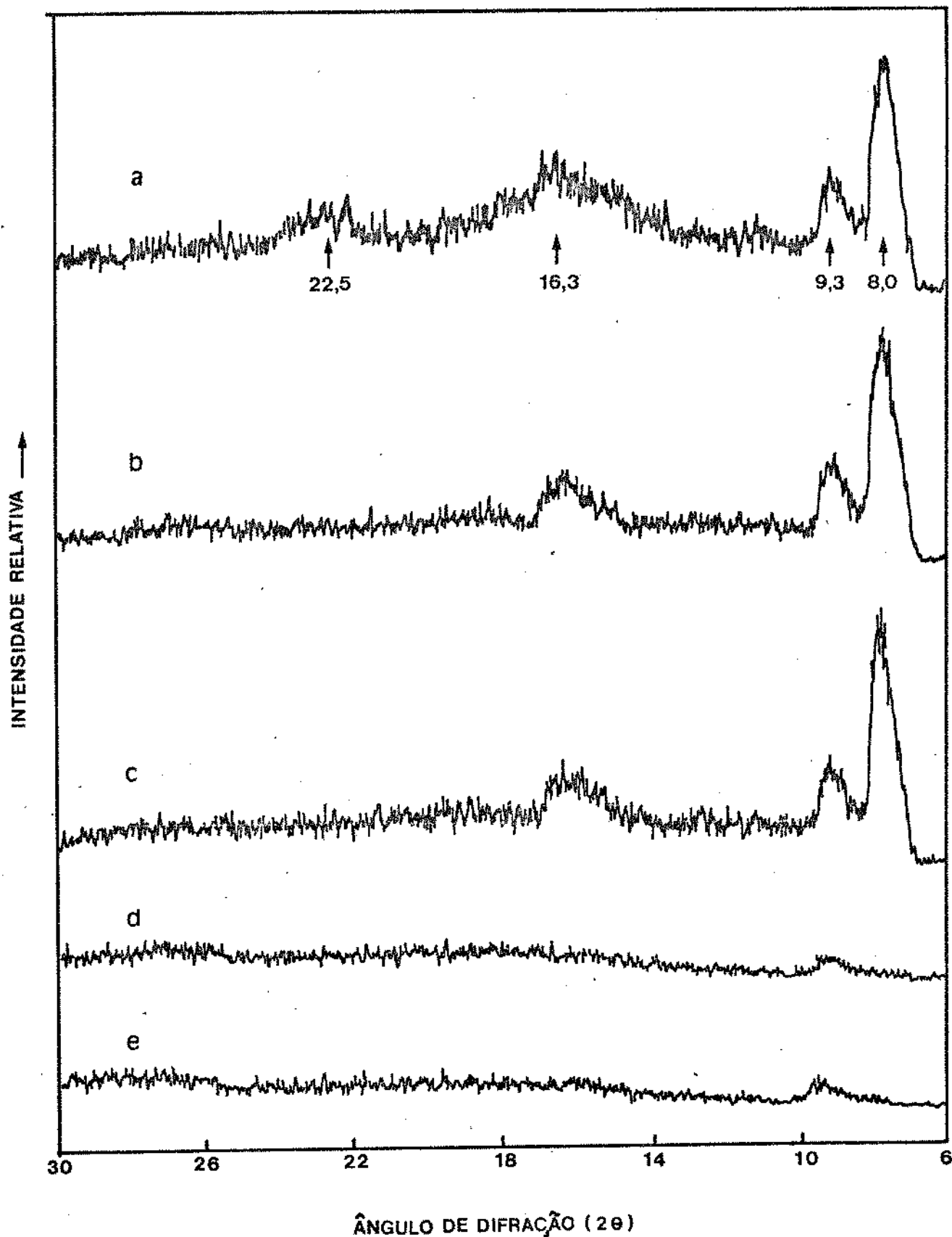


FIGURA 4. Estrutura cristalina do amido cru(a) e extrusados com ácido(b: 0,04N, 20% H<sub>2</sub>O e 93°C; c: 0,04N, 20% H<sub>2</sub>O e 160°C; d: 0,07N, 20% H<sub>2</sub>O e 160°C; e: 0,06N, 16% H<sub>2</sub>O e 200°C) observados pelo difratograma de raio-x.

medir a gelatinização de vários amidos que apresentam: diferentes tamanhos de grânulos, diferentes grau de danificação e de proporção entre amilose e amilopectina (Stevens & Elton, 1971).

O termograma de DSC do amido de mandioca cru e extrusado, em função da umidade de matéria-prima e temperatura de extrusão, está apresentado na figura 5.

O termograma ilustra que a gelatinização do amido de mandioca cru ocorreu nas seguintes faixas de temperatura: temperatura inicial ( $T_0$ ) =  $59^{\circ}\text{C}$ ; temperatura máxima ( $T_{\text{máx.}}$ ) =  $70^{\circ}\text{C}$  e temperatura final ( $T_f$ ) =  $95^{\circ}\text{C}$ . As amostras extrusadas em diferentes condições de processo: (a:  $U = 16\%$  e  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , b:  $U = 20\%$  e  $T = 160^{\circ}\text{C}$ ) não apresentaram a temperatura endotérmica de gelatinização, caracterizando uma ausência da estrutura organizada.

O termograma de DSC do amido de mandioca extrusado em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, está ilustrado na figura 6.

As amostras extrusadas sob condições de qualquer interação das variáveis não apresentaram, no termograma, pico que evidencie a presença de uma estrutura granular, indicando portanto, que as condições de extrusão foram suficientes para desintegrar a estrutura do grânulo de amido.

#### c. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O efeito na micro estrutura do amido de mandioca durante o processo de extrusão, em função da umidade da matéria-prima e da temperatura de extrusão, é ilustrado pela micrografia do SEM

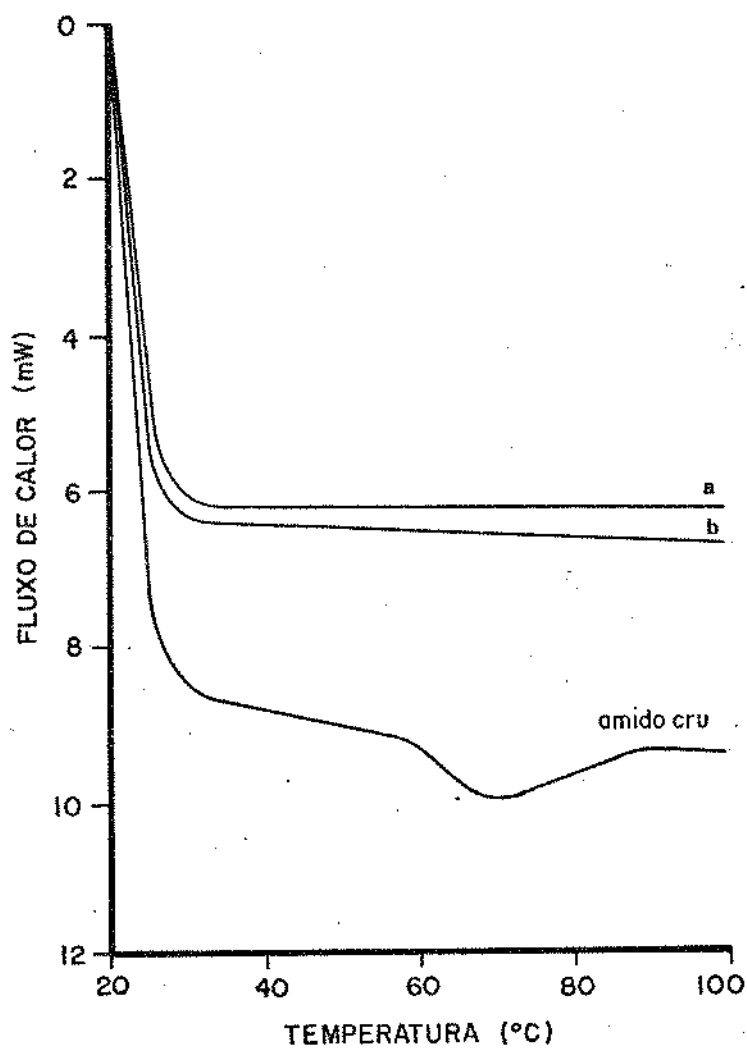


FIGURA 5. Termograma de DSC de amido cru e amidos extrusados sob diferentes condições (a: 20% H<sub>2</sub>O e 160°C; b: 16% H<sub>2</sub>O e 200°C).

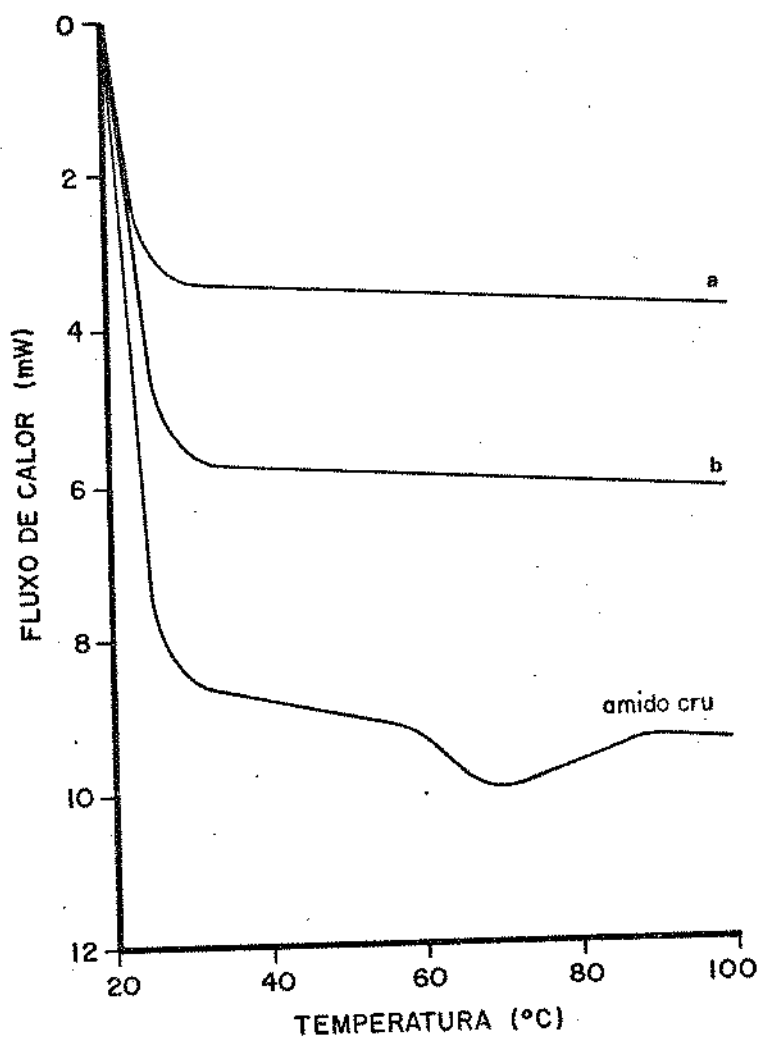


FIGURA 6. Termograma de DSC de amido cru e amidos extrusados sob diferentes condições (a: 16% H<sub>2</sub>O, 200 °C e 0,02N; b: 16% H<sub>2</sub>O, 120°C e 0,02N).

(figura 7).

O amido de mandioca cru apresentou os grânulos intactos e uma conformação de esferóides com variações nos diâmetros (figura 7a). Também observou-se que alguns destes grânulos apresentaram uma depressão central (figura 7b). O amido de mandioca extrusado sob a interação da umidade e temperatura (14,3% e 160°C ; 18,0% e 200°C) apresentou superfície rugosa e parede da célula espessa (figura 7c e 7d, respectivamente). Entretanto, a amostra extrusada sob condições de temperatura de 217°C e de umidade de 20%, apresentou camadas superficiais e paredes finas (7e).

O efeito na estrutura do amido de mandioca pelo processo de extrusão em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão é ilustrado pela micrografia do SEM (figura 8).

As amostras (figuras 8a e 8b) extrusadas com diferentes teores de umidade da matéria-prima (26,7 e 20%, respectivamente), sob condições constantes de concentração de ácido e de temperatura ( $C = 0,04 \text{ N}$  e  $T = 160^\circ\text{C}$ ), não apresentaram mudanças acentuadas na estrutura do amido. O aumento da temperatura de extrusão de 160 para 227°C, sob as mesmas condições de concentração de ácido e de umidade de matéria-prima (figuras 8b e 8c), mostrou uma mudança na estrutura do amido sendo esta caracterizada pelo aparecimento de regiões de camada de superfície fina e lisa. Entretanto, quando se aumentou a concentração de ácido para 0,06 N, sob condições de temperatura de 200°C e umidade de 16%, a estrutura do amido apresentou uma mudança maior, caracterizada pela camada de superfície fina em

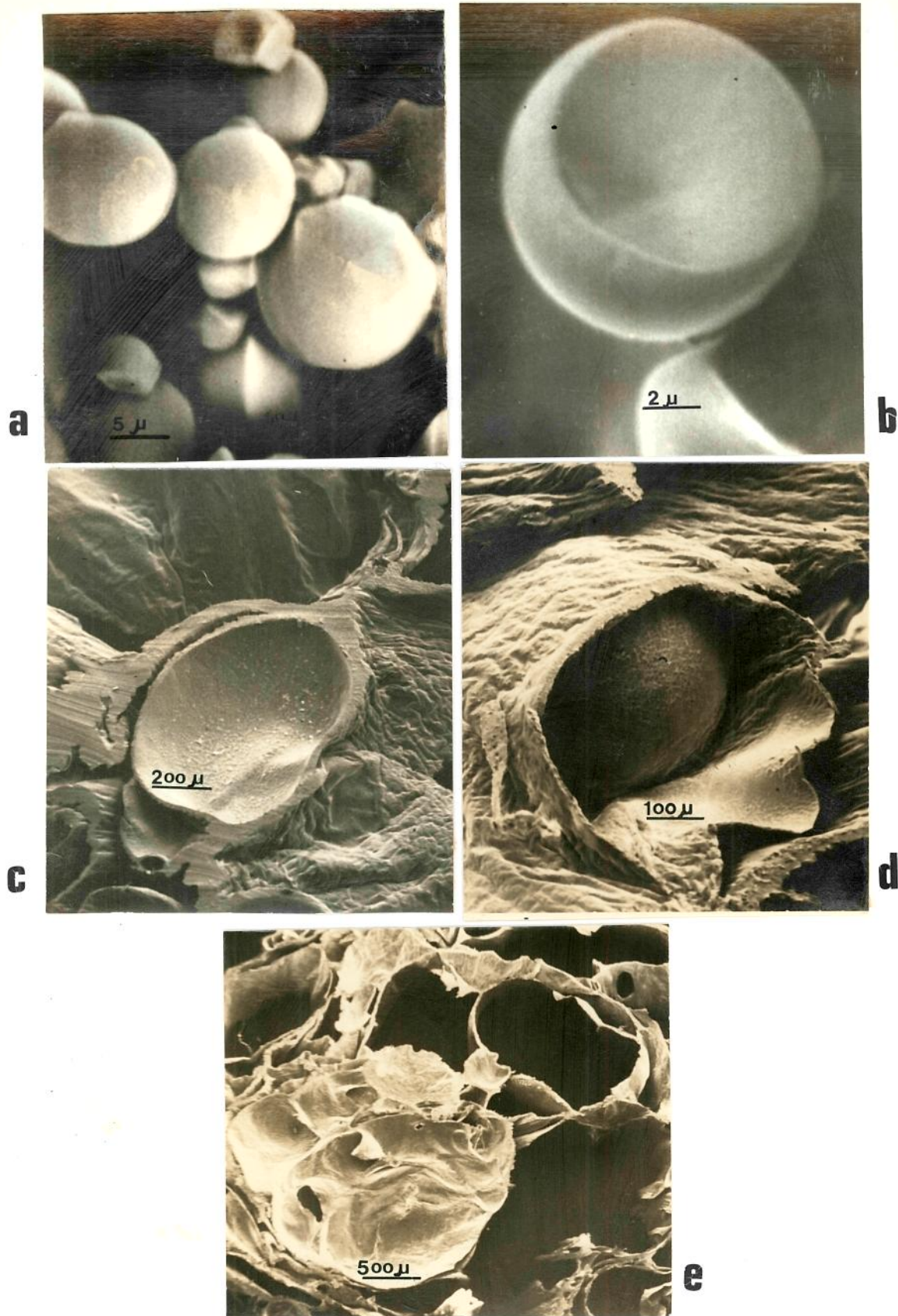


FIGURA 7. Micrografia de amido cru (a e b) e extrusados sem ácido (c: 14,3% H<sub>2</sub>O e 160°C; d: 16,0% H<sub>2</sub>O e 160°C; e: 20% H<sub>2</sub>O e 217°C), observados pela Microscopia Eletrônica de Varredura.



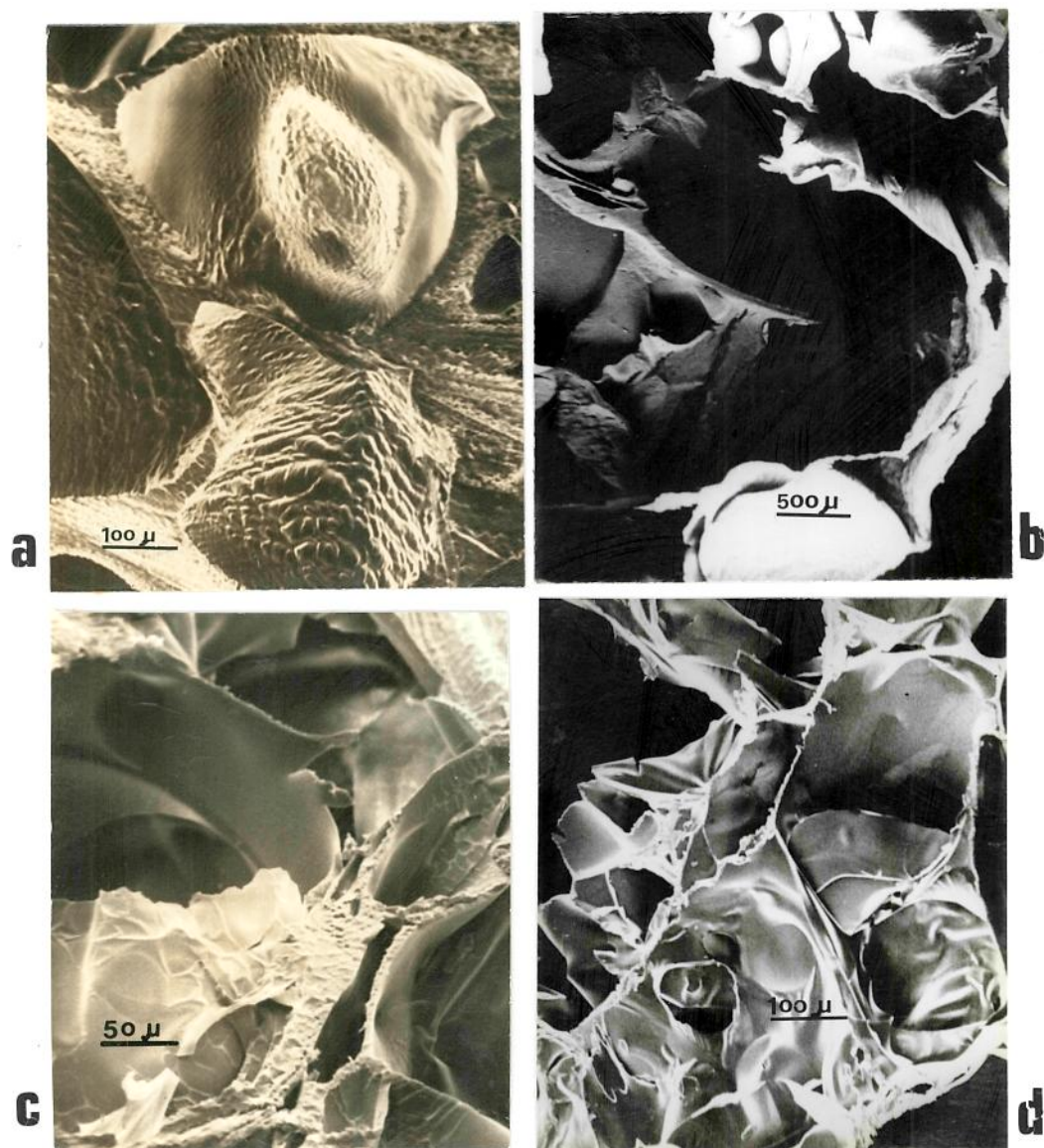


FIGURA 8. Micrografia de amido extrusados com ácido (a: 26,7% H<sub>2</sub>O , 160°C e 0,04 N; b: 20% H<sub>2</sub>O , 160°C e 0,04 N; c: 20% H<sub>2</sub>O , 227°C e 0,04 N; d: 16% H<sub>2</sub>O , 200°C e 0,06 N), observados pela Microscopia Eletrônica de Varredura.

toda a extensão da amostra. Estes resultados mostraram que a maior mudança ocorrida na estrutura do amido foi observada nos níveis de alta concentração de ácido, alta temperatura e baixa umidade.

## 2. Viscosidade da pasta a frio (25°C)

Esta propriedade define a viscosidade da suspensão de amido em água a temperatura ambiente. A determinação desta característica representa um parâmetro importante no presente trabalho, uma vez que o amido extrusado será utilizado como substrato no processo de fermentação não convencional, na qual o amido não é submetido ao cozimento para gelatinização e nem sofre tratamento com  $\alpha$ -amilase para dextrinização. A baixa viscosidade da solução propicia um melhor contato entre o substrato, as enzimas amilolíticas e as leveduras durante o processo de sacarificação e fermentação. Segundo Linko et al (1984b) o aumento do índice de absorção da água e da viscosidade de pasta podem acarretar problemas técnicos operacionais durante o processo.

Os resultados de viscosidade da pasta a frio, obtidos em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentados na tabela 8.

A análise de variância (ANOVA) e a equação da regressão que expressa a variação da viscosidade da pasta a frio em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão está apresentada na tabela 9. O modelo de regressão foi estatística-



TABELA 8 - Efeito da umidade da matéria-prima (X1) e temperatura de extrusão (X2) na viscosidade a frio (25°C).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	Viscosidade a frio (y <sub>1</sub> ) (U. A.)
1	16	120	90
2	24	120	120
3	16	200	40
4	24	200	110
5	20	160	160
6	20	160	150
7	20	160	170
8	20	160	140
9	20	160	170
10	20	217	60
11	20	103	60
12	25,7	160	270
13	14,3	160	60

TABELA 9 - Equação de regressão e análise de variância para a viscosidade a frio ( $y_1$ ) em função de duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )

EQUAÇÃO	$R^2$				
$y_1 = -1017,46 + 19,06 X_1 + 10,88 X_2$ $+ 0,22 X_1^2 - 0,03 X_2^2 - 0,08 X_1 X_2$	0,9120				
Coeficiente de variação : 0,2030					
REGRESSÃO	GL	SS	$R^2$	F	PROB
Linear	2	32.504	0,5867	23,33	0,0008
Quadrático	2	17.395	0,3140	12,48	0,0049
Interação	1	626	0,0113	0,90	0,3751
Regressão	5	50.524	0,9120	14,51	0,0014
FATORES	GL	SS	QM	F	PROB
$X_1$ (umidade)	3	30.402	10.134	14,55	0,0022
$X_2$ (temperatura)	3	20.112	6.704	9,63	0,0070

$R^2$  = coeficiente de correlação múltipla

Obs. Para o estudo foi considerado significativa ao nível de 5 % ( $CP \leq 0,05$ )

mente significativo ( $p = 0,0014$ ) e explica 91,2% da variação da resposta ( $R^2$ ). A viscosidade a frio do amido de mandioca foi altamente influenciada pelo teor de umidade e pela temperatura de extrusão ( $p = 0,002$  e  $p = 0,007$ , respectivamente). Este efeito é mostrado pelo diagrama de superfície de resposta (Fig.9) e pelo amilograma (Fig.10).

Numa determinada temperatura de extrusão, amostras de unidades crescentes acarretaram viscosidades da pasta de valores crescentes tendo seu valor máximo na faixa intermediária de temperatura ( $130 - 170^{\circ}\text{C}$ ) e com uma umidade superior a 25%. Por outro lado, na faixa de umidade estudada observou-se que o aumento da temperatura aumentou a viscosidade da pasta a um valor máximo, e a seguir, este valor decresceu com o aumento contínuo da temperatura. É evidente, portanto, que para a produção de amido de mandioca pré-gelatinizado com baixa viscosidade (alta fluidez) seria recomendado usar níveis de umidade menores, com temperaturas extremas de extrusão ( $\leq 130^{\circ}\text{C}$  ou  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ ). Alta fluidez, obtida sob estas condições foi o resultado de alto grau de cisalhamento mecânico gerado. Gomes & Aguilera (1983) citaram que a menor viscosidade, obtida a baixa temperatura, pode ser atribuída principalmente ao efeito de cisalhamento mecânico na degradação do grânulo de amido, enquanto Davidson et al (1984) citaram que nas temperaturas altas este efeito é atribuído ao resultado de ambos, da degradação térmica e do cisalhamento mecânico.

Os resultados da viscosidade da pasta a frio obtidos em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentados na tabela 10.

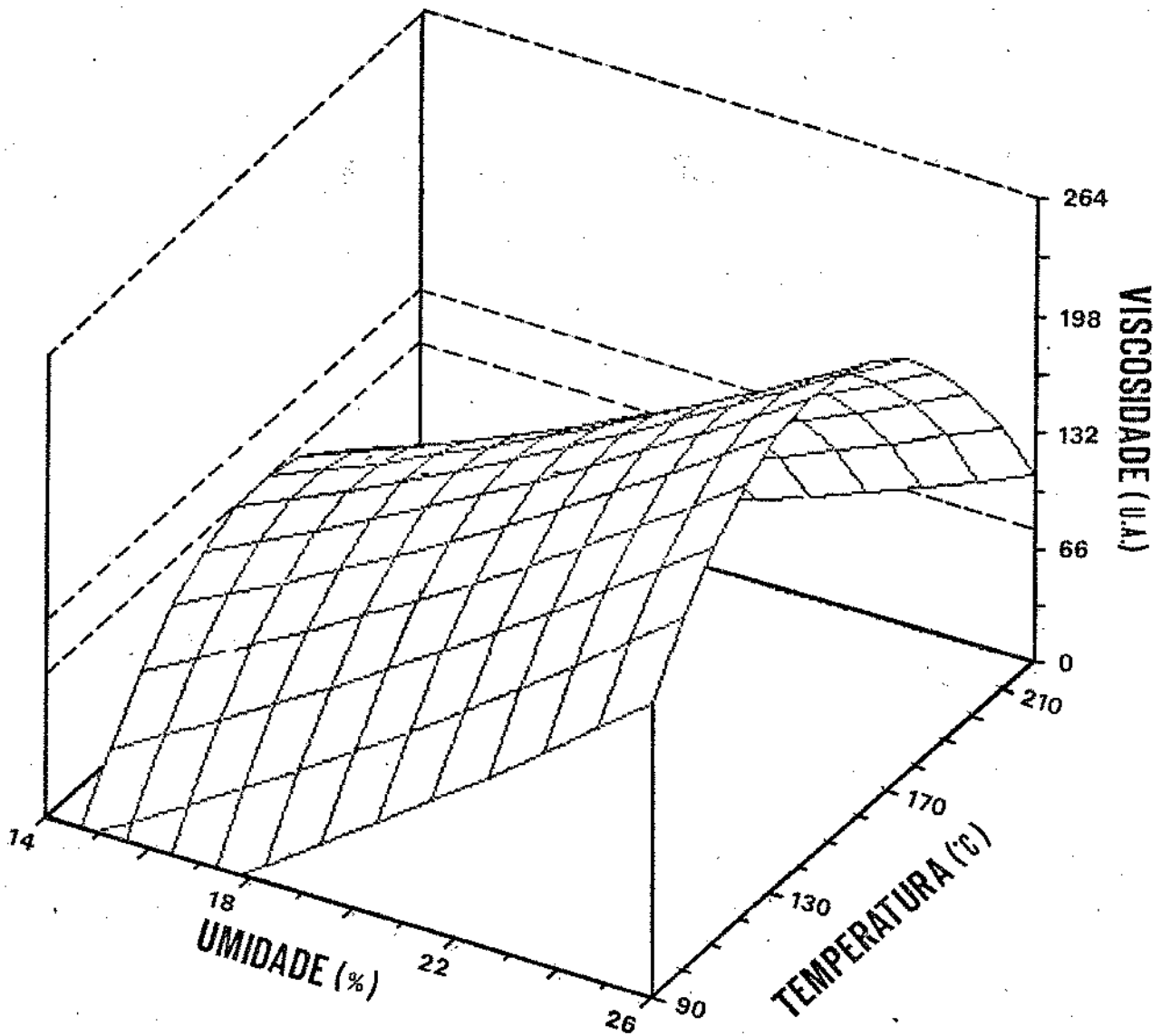


FIGURA 9. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão na viscosidade a frio (25°C).

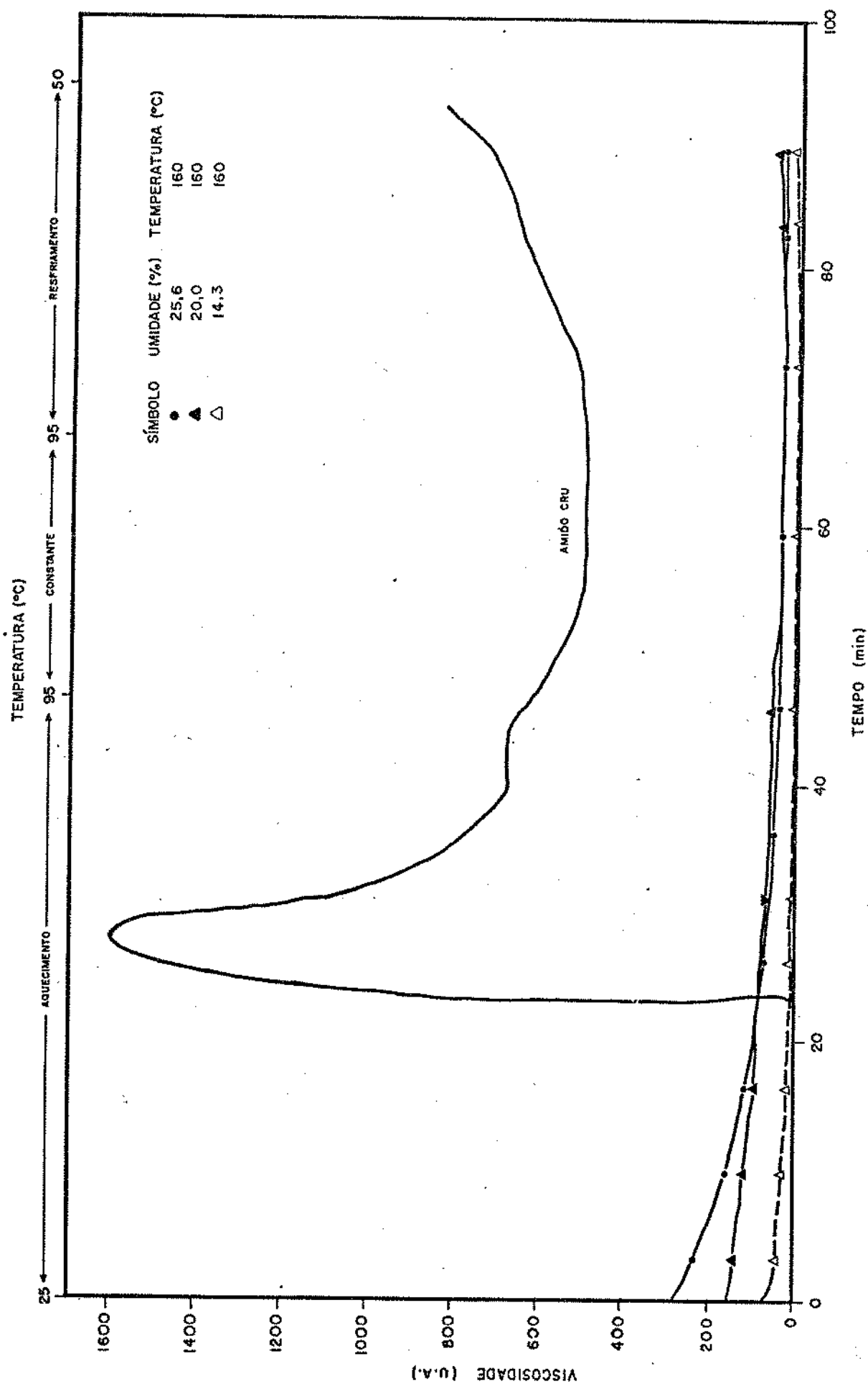


FIGURA 10. Amilograma de amido de mandioca cru e extrusados em função da umidade sob temperatura de extrusão constante.

Tabela 10 - Efeito da umidade de matéria-prima (X<sub>1</sub>), temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) e concentração de ácido (X<sub>3</sub>) na viscosidade a frio (25°C).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	X <sub>3</sub> (ND)	Viscosidade a frio(Y <sub>1</sub> ) (U. A.)
1	16	120	0,02	60
2	16	120	0,06	50
3	24	120	0,02	260
4	24	120	0,06	40
5	16	200	0,02	80
6	16	200	0,06	10
7	24	200	0,02	90
8	24	200	0,06	0
9	20	93	0,04	100
10	20	227	0,04	40
11	13,3	160	0,04	10
12	26,7	160	0,04	30
13	20,0	160	0,006	140
14	20,0	160	0,074	0
15	20,0	160	0,04	50
16	20,0	160	0,04	60
17	20,0	160	0,04	40
18	20,0	160	0,04	50
19	20,0	160	0,04	50
20	20,0	160	0,04	40

A ANOVA e a equação de regressão que explica a variação da viscosidade da pasta a frio em função da concentração de ácido sulfúrico, do teor de umidade da matéria-prima e temperaturas de extrusão é apresentado na tabela 11. O modelo foi significativo ( $p = 0,0015$ ) e explica 87,9% da variação da resposta ( $R^2$ ). Todas as variáveis influenciaram significativamente na viscosidade da pasta a frio e seus efeitos podem ser observados nos diagramas de superfície de resposta (figura 11) e no amilograma (figura 12).

De uma maneira geral, nas amostras extrusadas com 20 e 24% de umidade, o aumento da concentração de ácido ou da temperatura de extrusão diminuiu a viscosidade da pasta, tendo obtido menores valores nas altas concentrações de ácido e alta temperatura. Para a amostra com 15% de umidade, as menores viscosidades foram observadas nas temperaturas intermediárias (120 - 180°C) e uma concentração de ácido superior a 0,04 N. Por outro lado, independentemente do teor de umidade, as maiores viscosidades foram obtidas nas interações de menores concentrações de ácido e baixas temperaturas de extrusão. Também foi observado que o aumento do teor de umidade aumentou os valores de viscosidade das amostras extrusadas.

### 3. Viscosidade da pasta a quente (95°C)

A viscosidade da pasta a quente (95°C) das amostras sob interações de duas variáveis independentes estão apresentados na tabela 12.

TABELA 11 - Equação de regressão e análise de variância para a viscosidade a frio ( $Y_1$ ), em função de três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO	$R^2$
$Y_1 = -440,76 + 56,33 X_1 - 0,48 X_2 + 830,97 X_3$ $- 0,35 X_1^2 + 0,75 \times 10^{-2} X_2^2 + 29,012,19 X_3^2$ $- 0,15 X_1 X_2 - 359,38 X_1 X_3 + 10,94 X_2 X_3$	0,8793

Coefficiente de variação : 0,4647

REGRESSÃO	GL	SS	$R^2$	F	PROB
Linear	3	40.570	0,6300	17,40	0,0003
Quadrático	3	4.320	0,0671	1,85	0,2016
Interação	3	11.738	0,1823	5,03	0,0222
Regressão	9	56.627	0,8793	8,09	0,0015

FATORES	PROB
$X_1$ (umidade)	0,0007
$X_2$ (temperatura)	0,0189
$X_3$ (conc. de ácido)	0,0190



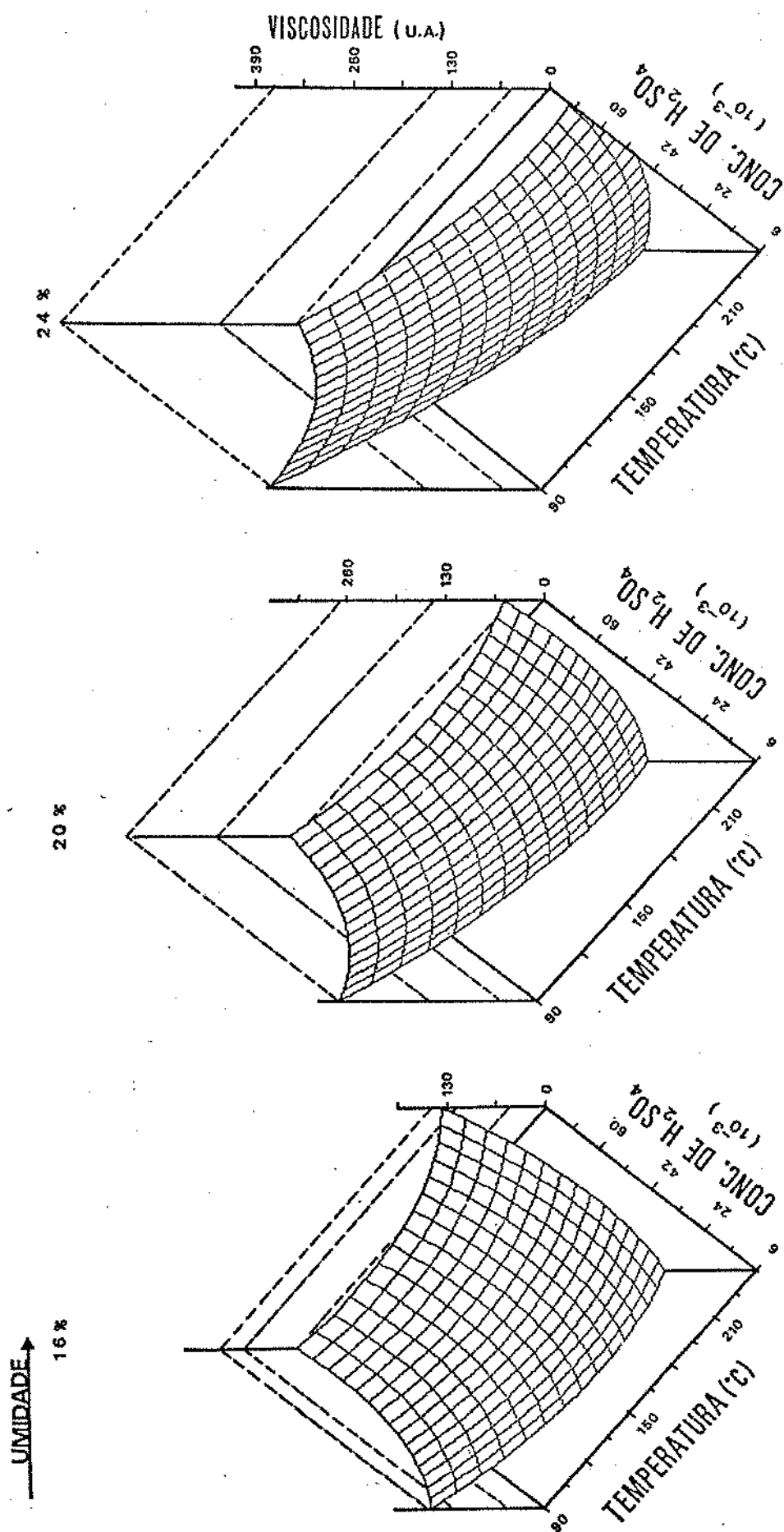


FIGURA 11. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão sob diferentes teores de umidade na viscosidade a frio (25°C).

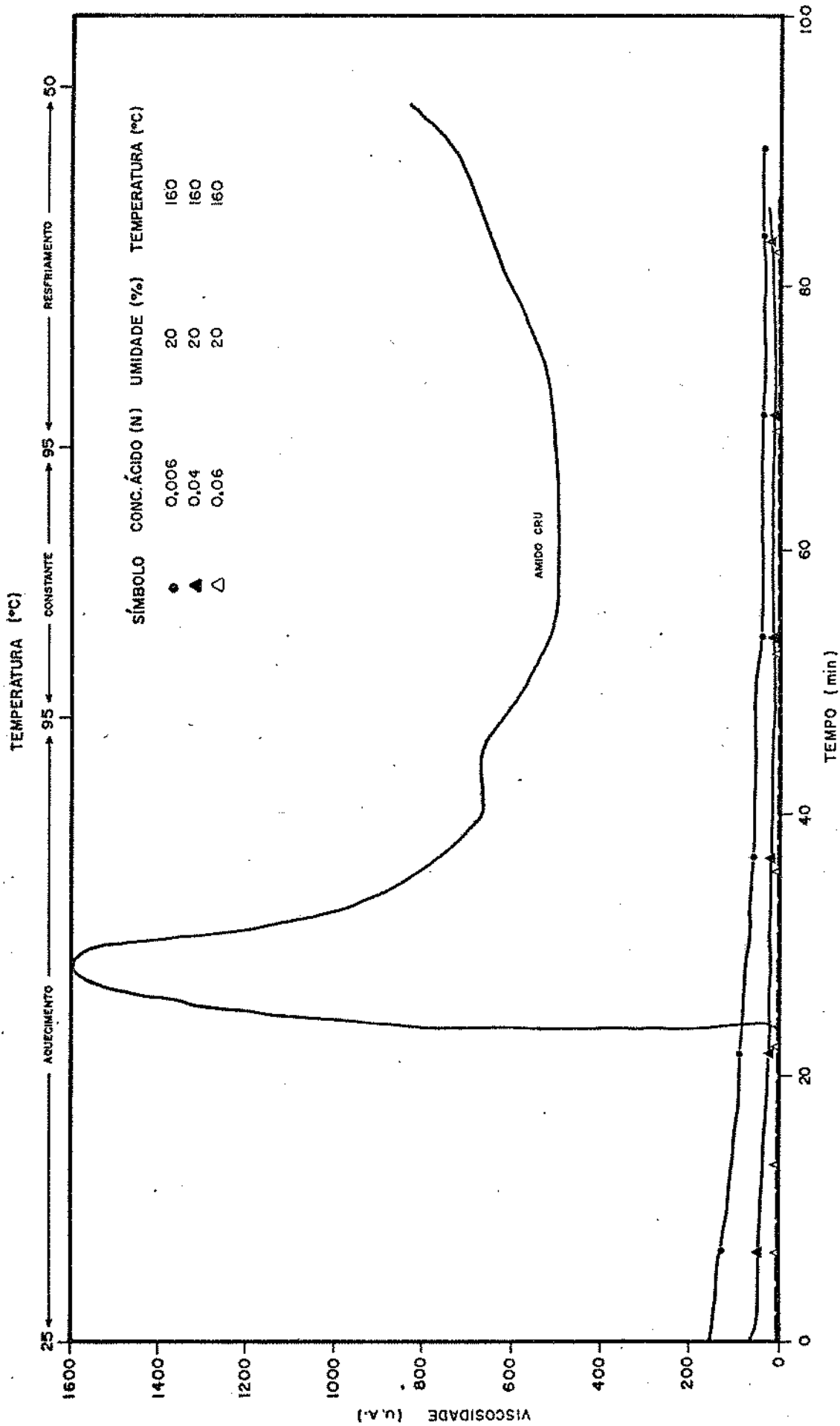


FIGURA 12. Amilograma de amido de mandioca cru e extrusados em função da concentração de ácido, sob umidade e temperatura constantes.

Tabela 12 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na viscosidade a quente ( $95^\circ\text{C}$ ).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	Viscosidade a quente ( $\eta$ ) (U. A.)
1	16	120	20
2	24	120	20
3	16	200	10
4	24	200	20
5	20	160	60
6	20	160	50
7	20	160	40
8	20	160	50
9	20	160	40
10	20	217	20
11	20	103	50
12	25,7	160	40
13	14,3	160	10

A ANOVA e a equação de regressão que expressa a variação da viscosidade da pasta a quente, em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão está apresentada na tabela 13. O modelo apresentou nível de significância de  $p = 0,0433$  e explica 75,1% da variação da resposta ( $R^2$ ). O estudo da contribuição dos fatores no modelo mostrou que a umidade influenciou significativamente ao nível de  $p = 0,04$ . A figura 13 ilustra o efeito da umidade na viscosidade da pasta a quente sob diferentes temperaturas de extrusão. As amostras extrusadas apresentaram as maiores viscosidades na faixa de temperatura entre 140 a 160°C para todos os níveis de umidade estudados. As condições de extrusão estudadas possibilitaram a obtenção de amostras com valores baixos (< 50 U.A.) de viscosidade a quente, (10% de amido em solução) provavelmente ocasionado por uma degradação do amido que reduziu sua capacidade de entumescimento, uma vez que não há praticamente grânulos de amido intactos nos amidos extrudados, como observado no amilograma (Fig. 12), pela ausência de pico.

A viscosidade da pasta a quente das amostras sob interações de três variáveis independentes estão apresentados na tabela 14.

A ANOVA e o modelo elaborado em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 15. O modelo apresentou significância ao nível de  $p = 0,001$  e explica 89,0% da variação da resposta ( $R^2$ ). Os fatores que apresentaram significância foram concentração de ácido e temperatura de extrusão ( $p = 0,0001$  e  $p = 0,04$ , respectivamente). O efeito destas variáveis no comportamento da

TABELA 13 - Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a quente ( $\eta$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )

EQUAÇÃO		$R^2$			
$\eta = -423,28 + 35,15 X_1 + 1,46 X_2 - 0,900 X_1^2 - 0,01 X_2^2 + 0,02 X_1 X_2$		0,7511			
Coeficiente de variação : 0,3361					
REGRESSÃO	GL	SS	$R^2$	F	PROB
Linear	2	688	0,1981	2,79	0,1288
Quadrático	2	1.897	0,5458	7,68	0,0172
Interação	1	25	0,0072	0,20	0,6665
Regressão	5	2.611	0,7511	4,23	0,0433
FATORES		PROB			
$X_1$ (umidade)		0,0370			
$X_2$ (temperatura)		0,1224			

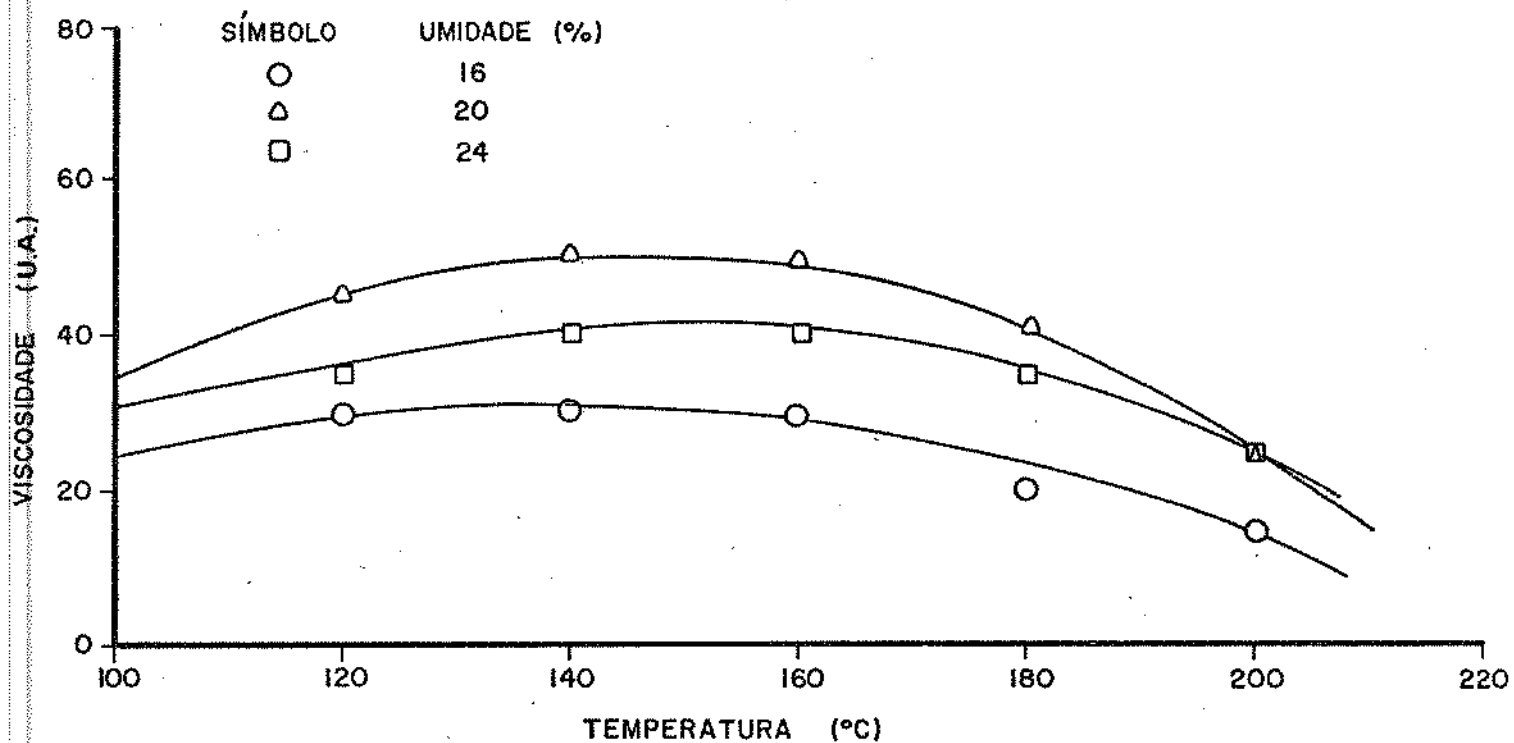


FIGURA 13. Viscosidade do amido de mandioca extrusados (95°C), com diferentes níveis de umidade e temperatura de extrusão.

TABELA 14 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) na viscosidade a quente ( $95^\circ\text{C}$ ).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	$X_3$ (N)	Viscosidade a quente ( $Y_2$ ) (U. A.)
1	16	120	0,02	30
2	16	120	0,06	20
3	24	120	0,02	30
4	24	120	0,06	20
5	16	200	0,02	50
6	16	200	0,06	10
7	24	200	0,02	40
8	24	200	0,06	0
9	20	93	0,04	30
10	20	227	0,04	10
11	13,3	160	0,04	10
12	26,7	160	0,04	10
13	20,0	160	0,006	50
14	20,0	160	0,074	0
15	20,0	160	0,04	20
16	20,0	160	0,04	20
17	20,0	160	0,04	10
18	20,0	160	0,04	20
19	20,0	160	0,04	20
20	20,0	160	0,04	10

TABELA 15 - Equação de regressão e análise de variância para viscosidade a quente (Y<sub>2</sub>) usando três variáveis: umidade (X<sub>1</sub>), temperatura (X<sub>2</sub>) e concentração de ácido (X<sub>3</sub>).

EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>				
$Y_2 = -13,40 + 4,46 X_1 + 0,11 X_2 - 73,87 X_3$ $- 0,06 X_1^2 + 0,02 \times 10^{-1} X_2^2 + 11.360,81 X_3^2$ $- 0,02 X_1 X_2 - 9,38 X_2 X_3$	0,8902				
Coeficiente de variação : 0,3190					
REGRESSÃO	GL	SS	R <sup>2</sup>	F	PROB
Linear	3	2.603	0,8683	20,28	0,0001
Quadrático	3	364	0,0935	2,84	0,0921
Interação	3	500	0,1284	3,90	0,0442
Regressão	9	3.467	0,8902	9,01	0,0010
FATORES	PROB				
X <sub>1</sub> (umidade)	0,7128				
X <sub>2</sub> (temperatura)	0,0348				
X <sub>3</sub> (conc. de ácido)	0,0001				



viscosidade da pasta a quente está ilustrado na figura 14.

De uma forma geral, o aumento da concentração de ácido diminuiu a viscosidade da pasta a quente sendo que este efeito foi mais pronunciado nas altas temperaturas. Por outro lado, nos níveis de menores concentrações de ácido, o aumento da temperatura apresentou um aumento da viscosidade da pasta, enquanto que nas altas concentrações do mesmo, apresentou um efeito inverso, com o aumento da temperatura independente do nível de umidade. A presença de altas concentrações de ácido, no amido de mandioca durante a extrusão, provocou uma maior hidrólise, como indicado pela baixa viscosidade da pasta a quente.

#### 4. Índice de absorção de água (IAA)

O IAA reflete a disponibilidade dos grupos hidrofílicos de se ligarem às moléculas de água e à capacidade das macromoléculas de formarem gel.

Os resultados obtidos experimentalmente, sob diferentes condições de extrusão, estão apresentados na tabela 16.

A ANOVA e a equação de regressão que expressa a variação de IAA em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 17. O modelo apresentado foi significativo ( $p = 0,0192$ ) e explica 80,7% da variação da resposta ( $R^2$ ). Ambos os fatores, umidade e temperatura, contribuíram significativamente ao modelo e este efeito é ilustrado na figura 15.

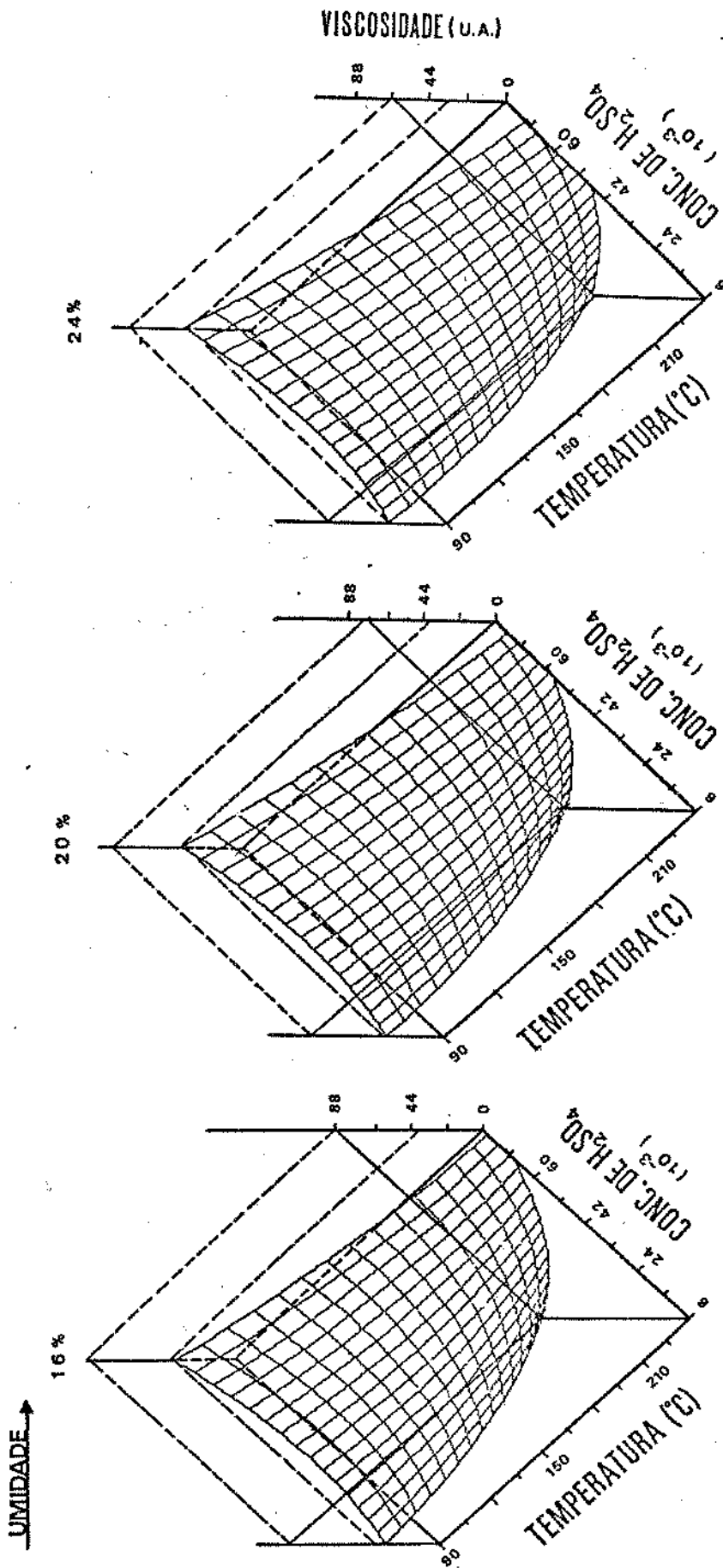


FIGURA 14. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na viscosidade a quente (95°C).

Tabela 16 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no índice de absorção de água (IAA)

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	IAA( $Y_3$ )
1	16	120	3,25
2	24	120	4,90
3	16	200	2,31
4	24	200	2,60
5	20	160	4,47
6	20	160	4,43
7	20	160	4,60
8	20	160	4,50
9	20	160	4,27
10	20	217	3,10
11	20	103	5,69
12	25,7	160	5,80
13	14,3	160	2,68

TABELA 17 - Equação de regressão e análise de variância para o índice de absorção de água ( $y_3$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).

EQUAÇÃO		$R^2$			
$y_3 = -16,58 + 1,44 X_1 + 0,08 X_2$ $- 0,02 X_1^2 + 0,02 \times 10^{-2} X_2^2 - 0,02 \times 10^{-2} X_1 X_2$		0,8069			
Coeficiente de variação : 0,1637					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	2	11,02	0,6929	12,56	0,0048
Quadrático	2	1,35	0,0850	1,54	0,2791
Interação	1	0,46	0,0291	1,05	0,3387
Regressão	5	12,83	0,8069	5,85	0,0192
FATORES		PROB			
$X_1$ (umidade)		0,0383			
$X_2$ (temperatura)		0,0316			

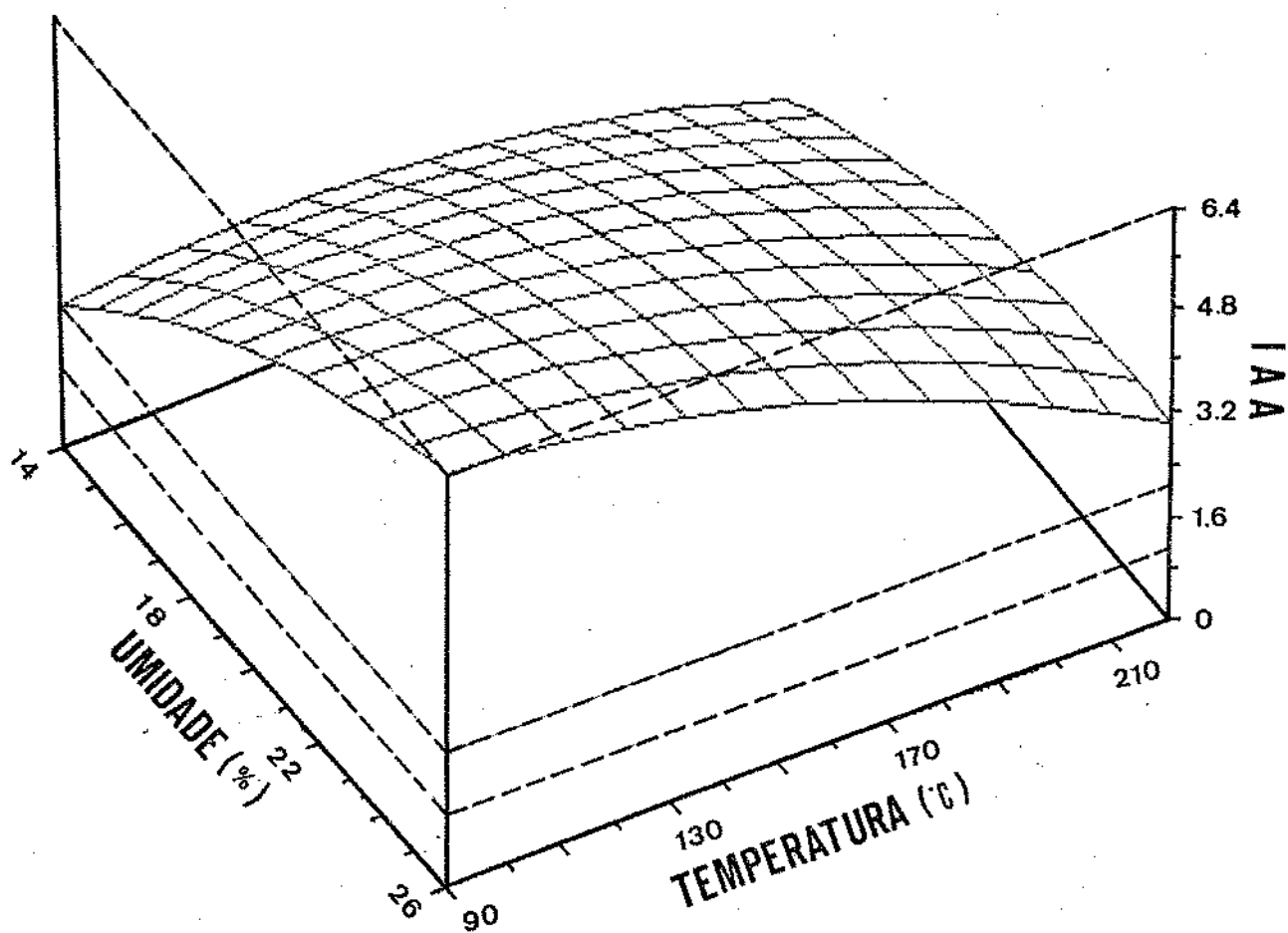


FIGURA 15. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no índice de absorção de água (IAA).

Numa determinada temperatura de extrusão, a medida que se aumentou a umidade, o IAA aumentou, sendo este efeito mais pronunciado nas menores temperaturas. Por outro lado, numa determinada umidade o aumento da temperatura diminuiu o valor do IAA. Este efeito foi mais acentuado nos maiores teores de umidades. Os maiores valores de IAA (6,0 - 6,4) foram obtidos numa faixa de 24 - 26 % de umidade da matéria-prima e de 100 - 120°C de temperatura de extrusão. Comportamentos semelhantes no IAA foram observados por Mercier et al (1980) e por Grossmann (1986) quando extrusaram amido de mandioca utilizando extrusor de dupla rosca engrenada e de mono rosca, respectivamente.

Os resultados de IAA determinados experimentalmente sob diferentes condições de extrusão, estão apresentados na tabela 18.

A ANOVA e a equação de regressão que expressa a variação do IAA em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentados na tabela 19. O modelo apresentou significância ao nível de  $p = 0,04$  e explica 84,9% da variação da resposta ( $R^2$ ). A concentração de ácido e a temperatura de extrusão contribuíram significativamente no modelo, porém, o maior efeito foi observado pelo ácido. O efeito destas variáveis está ilustrado na figura 16. Nos níveis de umidade estudados, o aumento da temperatura de extrusão diminuiu os valores de IAA. Por outro lado, o aumento da concentração de ácido aumentou o IAA a um valor máximo, declinando a seguir com aumento contínuo da concentração de ácido, independentemente da temperatura de extrusão e da umidade. Entretanto, o maior valor de IAA foi

Tabela 18 - Efeito da umidade de matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) no índice de absorção de água (IAA).

EXPERIMENTOS	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	$X_3$ (ND)	IAA( $Y_1$ )
1	16	120	0,02	3,47
2	16	120	0,06	2,48
3	24	120	0,02	4,04
4	24	120	0,06	2,78
5	16	200	0,02	2,68
6	16	200	0,06	2,09
7	24	200	0,02	2,82
8	24	200	0,06	2,25
9	20	93	0,04	4,50
10	20	227	0,04	2,46
11	13,3	160	0,04	2,35
12	26,7	160	0,04	4,39
13	20,0	160	0,006	4,29
14	20,0	160	0,074	1,83
15	20,0	160	0,04	3,67
16	20,0	160	0,04	3,72
17	20,0	160	0,04	3,80
18	20,0	160	0,04	3,99
19	20,0	160	0,04	4,17
20	20,0	160	0,04	3,77

TABELA 19 - Equação de regressão e análise de variância do índice de absorção de água ( $Y_3$ ), usando três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO	$R^2$				
$Y_3 = -6,78 + 0,81 X_1 + 0,03 X_2 + 32,55 X_3$ $- 0,02 X_1^2 - 0,01 \times 10^{-2} X_2^2 - 1.021,52 X_3^2$ $- 0,44 \times 10^{-3} X_1 X_2 - 0,39 X_1 X_3 + 0,17 X_2 X_3$	0,8494				
Coeficiente de variação : 0,1405					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	3	8	0,6083	13,46	0,0008
Quadrático	3	3	0,2271	5,03	0,0223
Interação	3	0	0,0140	0,31	0,8181
Regressão	9	11	0,8494	6,27	0,042
FATORES	PROB				
$X_1$ (umidade)	0,0747				
$X_2$ (temperatura)	0,0248				
$X_3$ (conc. de ácido)	0,0050				



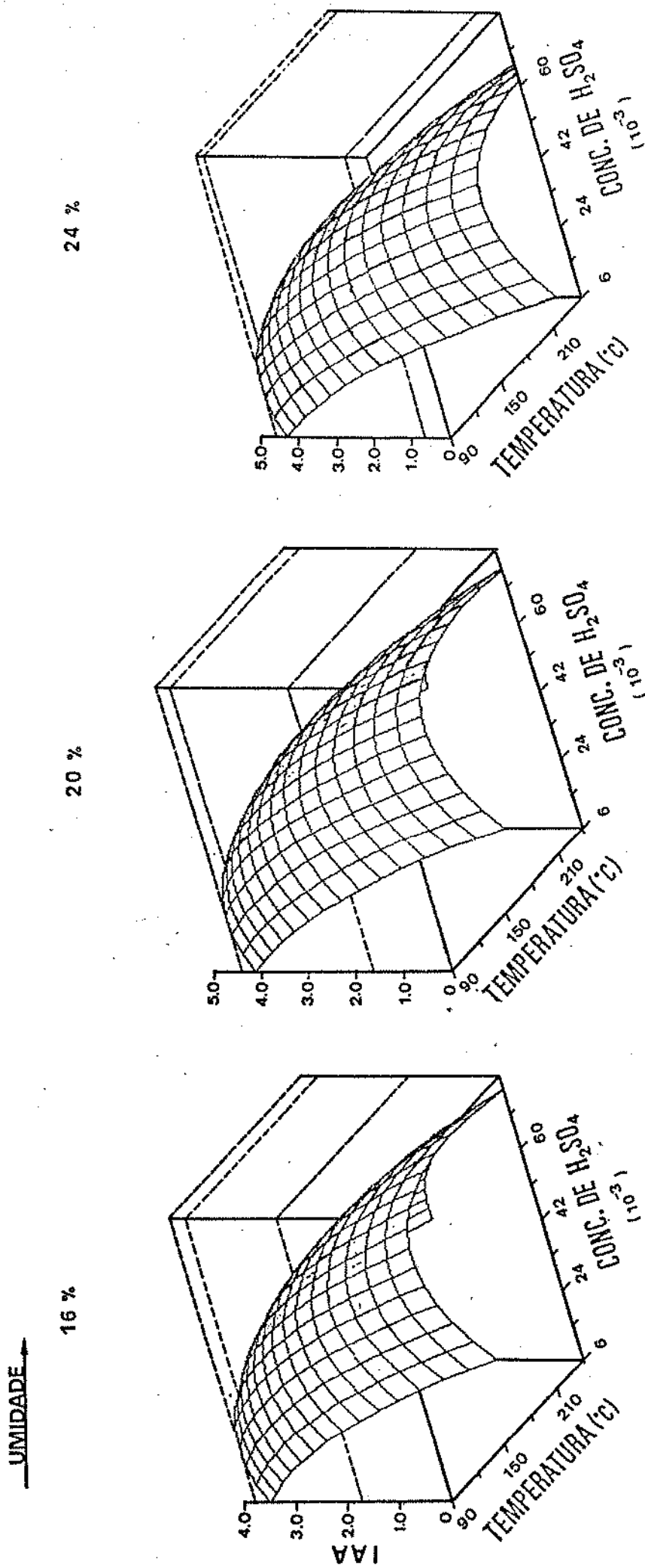


FIGURA 16. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, no índice de absorção de água (IAA).

observado quando se utilizou o alto teor de umidade.

De acordo com os resultados obtidos, ficou evidente que o emprego de altas concentrações de ácido e altas temperaturas de extrusão provocaram um alto grau de hidrólise no amido resultando numa menor capacidade de absorção de água.

### 5. Índice de solubilidade em água (ISA)

O ISA é consequência da gelatinização e dextrinização sofrida pelo grânulo de amido. De acordo com vários autores (Mercier & Feillet, 1975), o ISA aumenta com a severidade do tratamento recebido.

Os resultados do ISA obtidos sob diferentes condições de extrusão estão apresentados na tabela 20.

A ANOVA e a equação da regressão, que expressa a variação do ISA em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentados na tabela 21. O modelo elaborado com a interação destas variáveis foi significativo ( $p = 0,0014$ ) e explica 91,3% da variação da resposta.

Os fatores estudados também contribuíram significativamente ao modelo, sendo que o efeito destes, no comportamento do ISA, é mostrado na figura 17. O aumento da temperatura de extrusão resultou num aumento de ISA, nas faixas de umidade da matéria-prima estudada, enquanto que o efeito inverso no comportamento do ISA foi observado com o aumento do teor de umidade, independentemente da temperatura de extrusão. Os valores máximos de ISA (86,0 - 88,0) foram observados nas altas

Tabela 20 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no índice de solubilidade em água (ISA).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	ISA( $y_1$ ) (%)
1	16	120	58,70
2	24	120	50,00
3	16	200	75,20
4	24	200	64,05
5	20	160	55,05
6	20	160	56,00
7	20	160	54,50
8	20	160	55,60
9	20	160	57,30
10	20	217	69,75
11	20	103	47,20
12	25,7	160	42,55
13	14,3	160	71,80

TABELA 21 - Equação de regressão e análise de variância para o índice de solubilidade de água ( $y_4$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )

EQUAÇÃO		$R^2$			
$y_4 = 132,99 - 5,66 X_1 - 0,22 X_2 + 0,11 X_1^2 + 0,15 \times 10^{-2} X_2^2 - 0,38 \times 10^{-2} X_1 X_2$		0,9131			
Coeficiente de variação : 0,0637					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	2	957	0,8615	34,71	0,0002
Quadrático	2	55	0,0503	2,03	0,2021
Interação	1	1	0,0014	0,11	0,7511
Regressão	5	1.014	0,9131	14,72	0,0014
FATORES		PROB			
$X_1$ (umidade)		0,0039			
$X_2$ (temperatura)		0,0031			

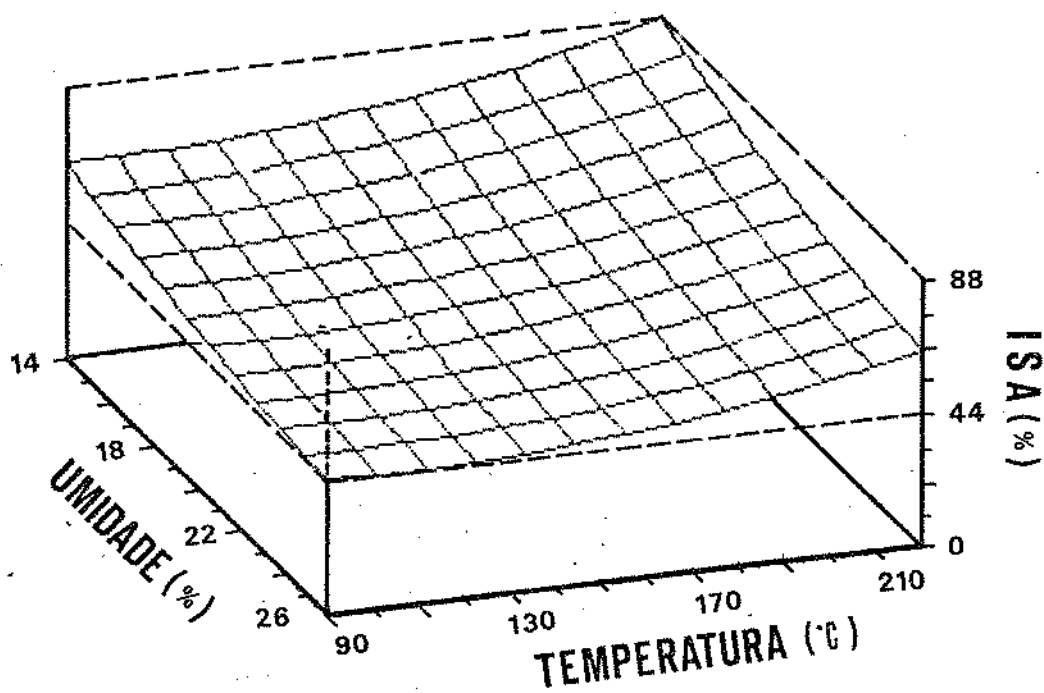


FIGURA 17. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no índice de solubilidade em água (ISA).

temperaturas de extrusão (210 - 217°C) e baixos teores de umidade ( $\leq 14,5\%$ ). Dentro das condições de extrusão, a combinação de baixo teor de umidade e alta temperatura resultou numa maior degradação dos grânulos de amido, contribuindo assim para o aumento do valor de ISA. Baseando-se nestes fatos, fica evidente que os fatores que contribuíram para o aumento do ISA, proporcionaram um efeito inverso no IAA.

Os resultados do ISA, obtidos experimentalmente sob diferentes condições de extrusão, estão apresentados na tabela 22.

A ANOVA e a equação de regressão, elaborada em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 23. O modelo apresentou valor significativo ( $p = 0,0089$ ) e explica 82,4% da variação da resposta ( $R^2$ ). Concentração de ácido e temperatura de extrusão, foram fatores que apresentaram altos níveis de significância, sendo que o primeiro teve uma maior contribuição no modelo. Este efeito de variáveis no ISA é ilustrado na figura 18.

De uma maneira geral, o aumento da concentração de ácido, até um determinado nível, provocou um ligeiro decréscimo nos valores do ISA, sofrendo estes valores um posterior aumento com o aumento da concentração de ácido. Por outro lado, o aumento da temperatura de extrusão aumentou o valor do ISA, sendo este efeito mais pronunciado nas faixas de alta concentração de ácido, em todos os níveis de umidade. Portanto, os maiores valores de ISA foram observados nas regiões de alta concentração de ácido e alta temperatura de extrusão, enquanto os menores valores de ISA foram encontrados nas faixas intermediárias de

TABELA 22 - Efeito da unidade de matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ), no índice de solubilidade em água (ISA).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	$X_3$ (N)	ISACY4) (%)
1	16	120	0,02	64,35
2	16	120	0,06	67,30
3	24	120	0,02	63,90
4	24	120	0,06	70,00
5	16	200	0,02	67,05
6	16	200	0,06	86,95
7	24	200	0,02	75,30
8	24	200	0,06	82,10
9	20	93	0,04	43,75
10	20	227	0,04	83,25
11	13,3	160	0,04	67,50
12	26,7	160	0,04	47,95
13	20,0	160	0,006	65,20
14	20,0	160	0,074	91,60
15	20,0	160	0,04	66,00
16	20,0	160	0,04	63,90
17	20,0	160	0,04	60,03
18	20,0	160	0,04	58,90
19	20,0	160	0,04	58,10
20	20,0	160	0,04	60,50

TABELA 23 - Equação de regressão e análise de variância para o índice de solubilidade em água ( $Y_4$ ), usando três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO	$R^2$				
$Y_4 = 83,10 - 0,82 X_1 - 0,26 X_2 - 1.356,30 X_3$ $- 0,21 \times 10^{-1} X_1^2 + 0,11 \times 10^{-2} X_2^2 +$ $+ 19.438,31 X_3^2 + 0,90 \times 10^{-1} X_1 X_2 - 15,55 X_1 X_3$ $+ 2,76 X_2 X_3$	0,8214				
Coeficiente de variação : 0,1042					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	3	1.413	0,5153	9,62	0,0027
Quadrático	3	788	0,2874	5,36	0,0185
Interação	3	51	0,0188	0,35	0,7900
Regressão	9	2.253	0,8214	5,11	0,0089
FATORES	PROB				
$X_1$ (umidade)	0,8401				
$X_2$ (temperatura)	0,0165				
$X_3$ (conc. de ácido)	0,0083				



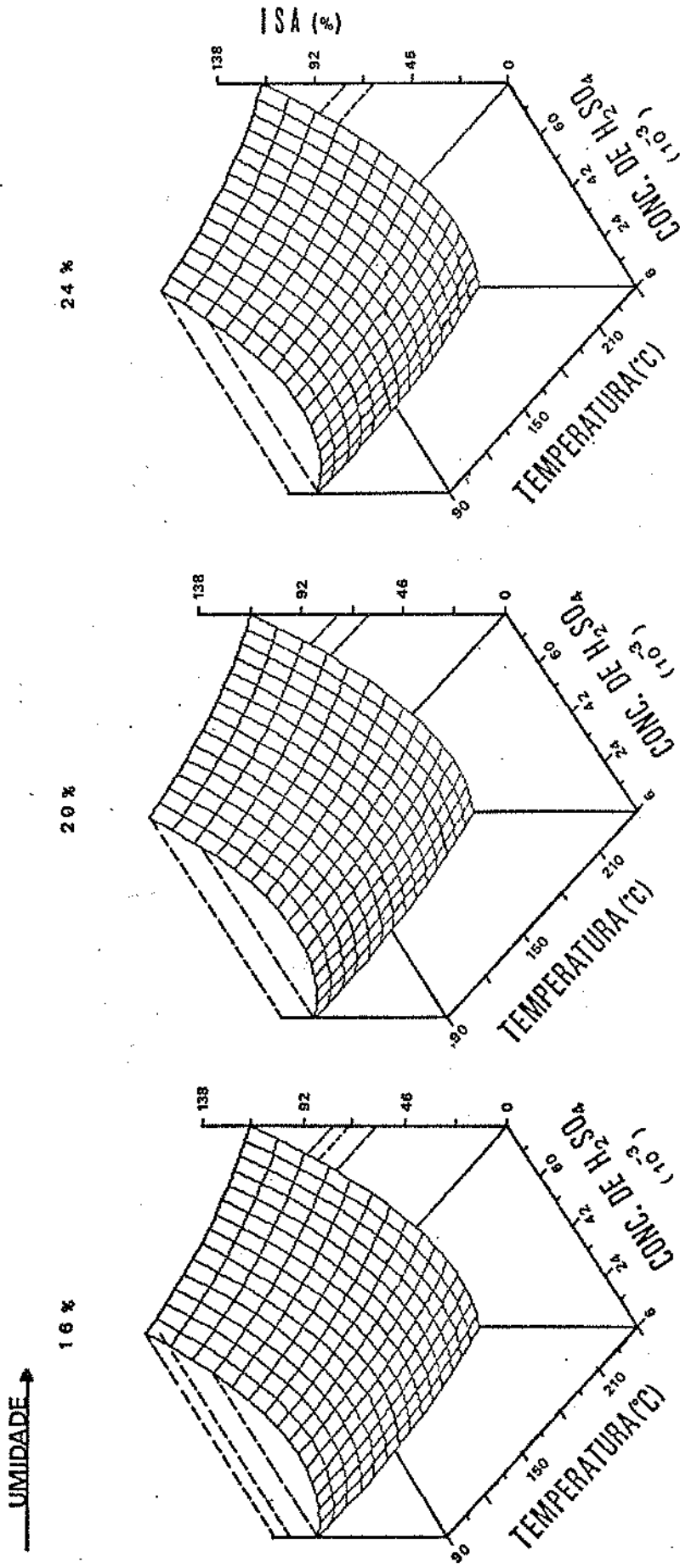


FIGURA 18. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, no índice de solubilidade em água (ISA)

concentração de ácido (0,024 - 0,042 N) e temperaturas de extrusão de aproximadamente 140°C, independentemente dos teores de umidade da matéria-prima. Resultados semelhantes foram obtidos por Cabrera (1978) quando extrudou amido de trigo em baixo pH.

#### 6. Distribuição de peso molecular (PM) de amido de mandioca extrusado.

A distribuição de peso molecular de amido de mandioca extrusado, sob diferentes condições de extrusão está ilustrada na tabela 24.

As amostras extrusadas a diferentes condições de interações de umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão não apresentaram uma mudança notável entre si, na razão entre o  $PM < 2 \times 10^6$  e  $PM > 2 \times 10^6$  (Fig. 19). Entretanto, as amostras extrusadas na presença de ácido, o valor desta razão aumentou marcadamente, com o aumento da concentração de ácido (Fig. 20). O amido de mandioca extrusado a umidade de 16% e temperatura de 200°C, na presença de ácido, até 0,06 N, aumentou de 22,5 para 55% na faixa de PM de 2.000 a  $2 \times 10^6$ . Por outro lado, a amostra extrusada a umidade de 20% e temperatura de 160°C, a medida que aumentou a concentração de ácido de 0 para 0,04 e 0,07 N, aumentou de 20 para 39,2 e 54,3%, respectivamente, na faixa de PM citado anteriormente. Este fato evidencia que o ácido atua marcadamente na hidrólise do amido, contribuindo na obtenção de tamanhos menores de moléculas de amido. Contudo, nas condições estudadas não se constatou frações de oligossacarídeos com peso

TABELA 24 - Efeito de variáveis independentes (umidade de matéria-prima, temperatura de extrusão e concentração de ácido) na distribuição molecular (PM) do amido de mandioca extrusado.

Variável independente		% da área correspondente a peso molecular			
Umidade (%)	Temperatura (°C)	Conc. ácido (N)	PM > 2 x 10 <sup>6</sup> (%)	PM < 2 x 10 <sup>6</sup> (%)	Razão
temperatura vs. umidade					
16	120	-----	74,7	25,3	0,34
16	200	-----	77,5	22,5	0,29
20	160	-----	80,0	20,0	0,25
ácido					
16	200	-----	77,5	22,5	0,29
16	200	0,060	45,0	55,0	1,22
20	160	-----	80,0	20,0	0,25
20	160	0,040	60,8	39,2	0,65
20	160	0,074	45,7	54,3	1,19
temperatura vs. ácido					
20	93	0,040	59,6	40,4	0,68
20	160	0,040	60,8	39,2	0,65
20	227	0,040	50,8	49,2	0,97

1] Razão =  $\frac{PM < 2 \times 10^6}{PM > 2 \times 10^6}$

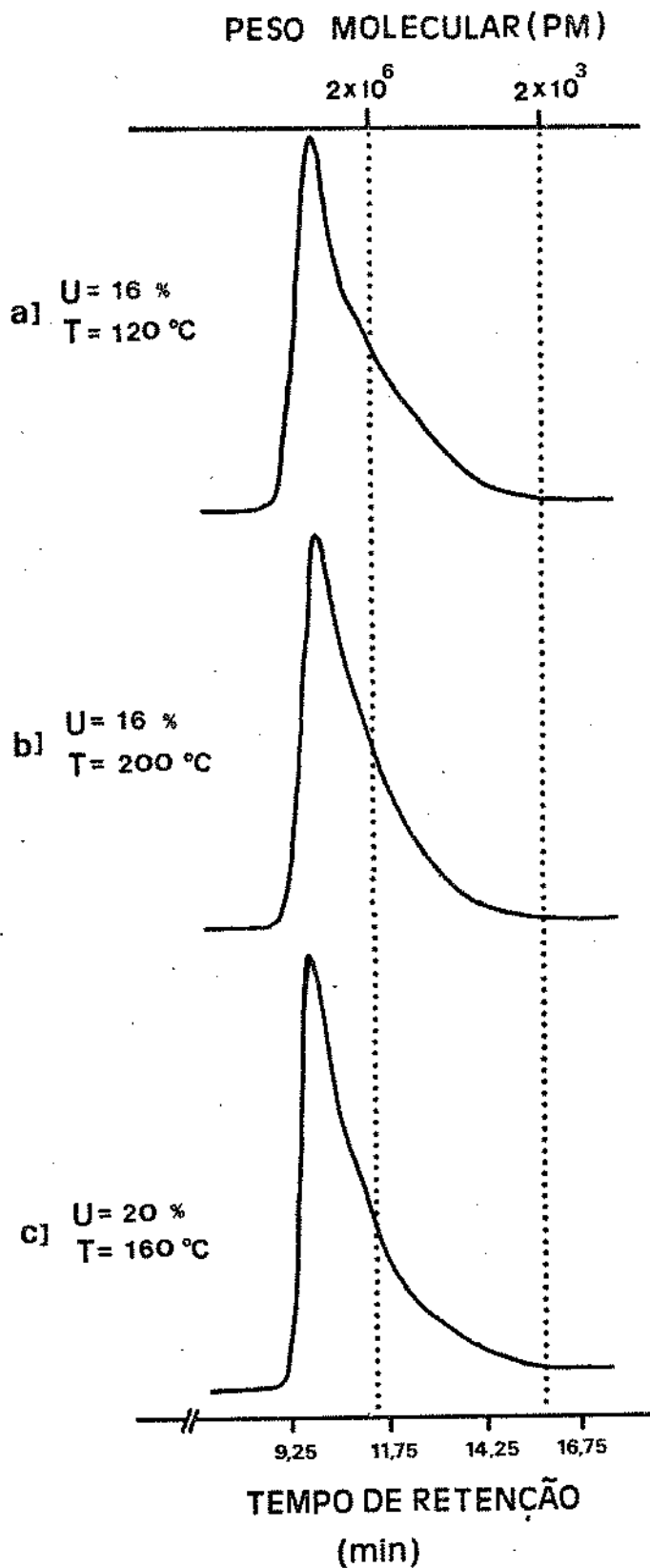


FIGURA 19. Distribuição do peso molecular de amido de mandioca extrusado em função da umidade e temperatura: a)  $U=16\% \text{ H}_2\text{O}$  e  $T=120^\circ\text{C}$ , b)  $U=16\% \text{ H}_2\text{O}$  e  $T=200^\circ\text{C}$ , c)  $U=20\% \text{ H}_2\text{O}$  e  $T=160^\circ\text{C}$ .

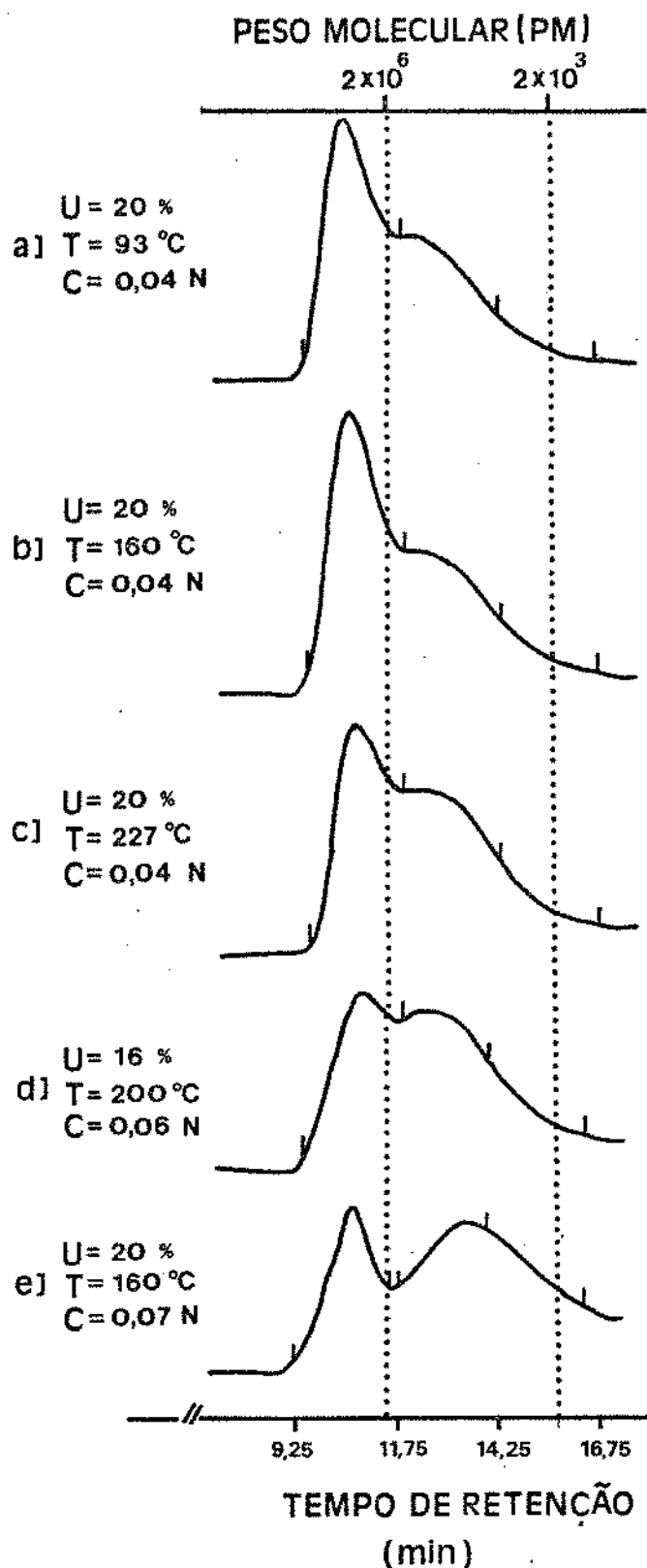


FIGURA 20. Distribuição do peso molecular de amido de mandioca extrusado em função da umidade, temperatura e concentração de ácido: a) U=20% H<sub>2</sub>O, T=93°C e C=0,04N, b) U=20% H<sub>2</sub>O, T=160°C e C=0,04N, c) U=20% H<sub>2</sub>O, T=227°C e C=0,04N, d) U=16% H<sub>2</sub>O, T=200°C e C=0,06N, e) U=20% H<sub>2</sub>O, T=160°C e C=0,07N.

molecular inferior a 2.000, diferindo dos dados obtidos com Mercier (1977) e Reinikainen et al (1986), quando extrusaram o amido de batata e amido de trigo, respectivamente, usando um extrusor de dupla rosca (Creusot Loire BC 45).

No processo de extrusão, as amostras extrusadas com presença de ácido ao nível de concentração de 0,04 N, o aumento da temperatura de extrusão (de 93 a 227°C), sob mesma condição de umidade (20 %), contribuiu para um ligeiro aumento da razão entre  $PM < 2 \times 10^6$  e  $PM > 2 \times 10^6$ , de 0,68 a 0,97, indicando que a temperatura alta também contribui para a hidrólise do amido, principalmente em presença do ácido.

#### 7. Teor de Açúcares Redutores

Os resultados de teores de açúcares redutores obtidos nos ensaios, em função de duas variáveis (umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão), estão apresentados na tabela 25.

A ANOVA e o modelo de regressão, que expressa a variação no teor de açúcares redutores, estão apresentados na tabela 26. O modelo apresentou valor significativo ( $p = 0,0001$ ) e explica 97,4% da variação da resposta ( $R^2$ ). Também mostrou que a umidade e a temperatura contribuíram significativamente ao modelo. O efeito das variáveis no teor de açúcares redutores é mostrado na figura 21.

Em umidades de matéria-prima inferiores a 24% observou-se um aumento no teor de açúcares redutores com o aumento da temperatura de extrusão. Este efeito foi mais pronunciado quanto

TABELA 25 - Efeito da umidade da matéria-prima (X<sub>1</sub>) e temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) no teor de açúcares redutores.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	Teor de açúcares redutores(y <sub>5</sub> ) (mg/100g amido)
1	16	120	9,0
2	24	120	4,5
3	16	200	44,8
4	24	200	13,4
5	20	160	26,5
6	20	160	26,5
7	20	160	26,7
8	20	160	26,6
9	20	160	29,6
10	20	217	35,9
11	20	103	4,5
12	25,7	160	13,3
13	14,3	160	27,0

TABELA 26 - Equação de Regressão e Análise de variância para o teor de açúcares redutores ( $y_5$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )

EQUAÇÃO						$R^2$
$y_5 = - 272,97 + 14,42 X_1 + 1,88 X_2$ $- 0,24 X_1^2 - 0,24 \times 10^{-2} X_2^2$ $- 0,42 \times 10^{-1} X_1 X_2$						0,9742
Coeficiente de variação : 0,1164						
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB	
Linear	2	1.373	0,7726	104,91	0,0001	
Quadrático	2	177	0,0999	13,57	0,0039	
Interação	1	180	0,1018	27,63	0,0012	
Regressão	5	1.732	0,9742	52,92	0,0001	
FATORES		PROB				
$X_1$ (umidade)		0,0002				
$X_2$ (temperatura)		0,0001				



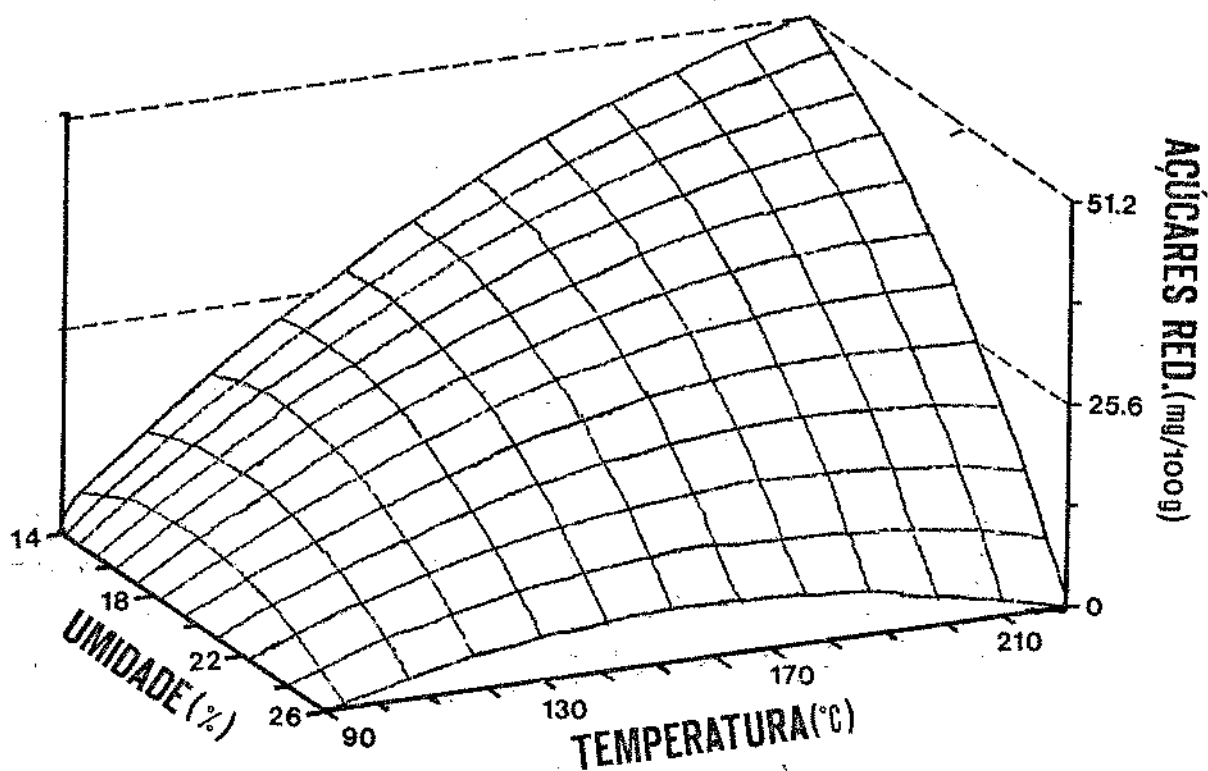


FIGURA 21. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no teor de açúcares redutores.

menor a umidade. Do mesmo modo, à temperaturas superiores a 130°C, a medida que a umidade diminuiu, o teor de açúcares redutores aumentou. Portanto, o maior teor de açúcares redutores foi resultado da interação entre alta temperatura ( $\pm 210 - 220^\circ\text{C}$ ) e baixo teor de umidade (14 - 15%). O aumento no teor de açúcares redutores é uma consequência da dextrinização dos polímeros de amido causada pelo cisalhamento mecânico e alta temperatura.

Os teores de açúcares redutores obtidos nos ensaios, em função das três variáveis, estão apresentados na tabela 27.

A ANOVA e a equação de regressão, elaborada em função da umidade da matéria-prima, temperatura de extrusão, e concentração são apresentadas na tabela 28. O modelo apresentou um valor altamente significativo ( $p = 0,0001$ ) e explica 93,8% da variação da resposta ( $R^2$ ). A contribuição dos fatores no modelo mostrou que a concentração de ácido e temperatura de extrusão foram significativos. O efeito destas variáveis no teor de açúcares redutores é ilustrado na figura 22.

O comportamento da variação dos teores de açúcares redutores, nas amostras com diferentes teores de umidade, mostrou uma tendência similar onde um aumento na temperatura de extrusão aumentou o teor de açúcares redutores, especialmente nas altas concentrações de ácido. Comportamento inverso foi observado nos níveis baixos de concentração de ácido. Por outro lado, um aumento no teor de umidade resultou em um aumento no teor de açúcares redutores, em todos os níveis em estudo. Portanto, as amostras que apresentaram maiores teores de açúcares redutores foram aquelas obtidas nas interações de alta

Tabela 27 - Efeito da umidade da matéria-prima (X<sub>1</sub>), temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) e concentração de ácido (X<sub>3</sub>) no teor de açúcares redutores.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	X <sub>3</sub> (ND)	Teor de açúcares redutores (Y5) (mg/100g amido)
1	16	120	0,02	13,4
2	16	120	0,06	40,4
3	24	120	0,02	27,0
4	24	120	0,06	170,0
5	16	200	0,02	40,0
6	16	200	0,06	293,0
7	24	200	0,02	40,0
8	24	200	0,06	424,0
9	20	93	0,04	22,5
10	20	227	0,04	89,6
11	13,3	160	0,04	54,0
12	26,7	160	0,04	71,3
13	20,0	160	0,006	27,0
14	20,0	160	0,074	486,0
15	20,0	160	0,04	35,9
16	20,0	160	0,04	32,0
17	20,0	160	0,04	31,4
18	20,0	160	0,04	31,0
19	20,0	160	0,04	31,4
20	20,0	160	0,04	35,7

TABELA 28 - Equação de regressão e análise de variância para o teor de açúcares redutores ( $Y_5$ ), usando três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO						$R^2$
$Y_5 = 850,60 - 27,69 X_1 - 2,59 X_2 - 30.330,90 X_3$ $+ 0,48 X_1^2 + 0,33 \times 10^{-2} X_2^2 + 214.198,65 X_3^2$ $- 0,95 \times 10^{-2} X_1 X_2 + 385,94 X_1 X_3 + 72,97 X_2 X_3$						0,9382
Coeficiente de variação : 0,4734						
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB	
Linear	3	212.113	0,5874	31,69	0,0001	
Quadrático	3	91.792	0,2542	13,71	0,0007	
Interação	3	34.905	0,0967	5,21	0,0200	
Regressão	9	338.811	0,9382	16,87	0,0001	
FATORES		PROB				
$X_1$ (umidade)		0,2240				
$X_2$ (temperatura)		0,0070				
$X_3$ (conc. de ácido)		0,0001				

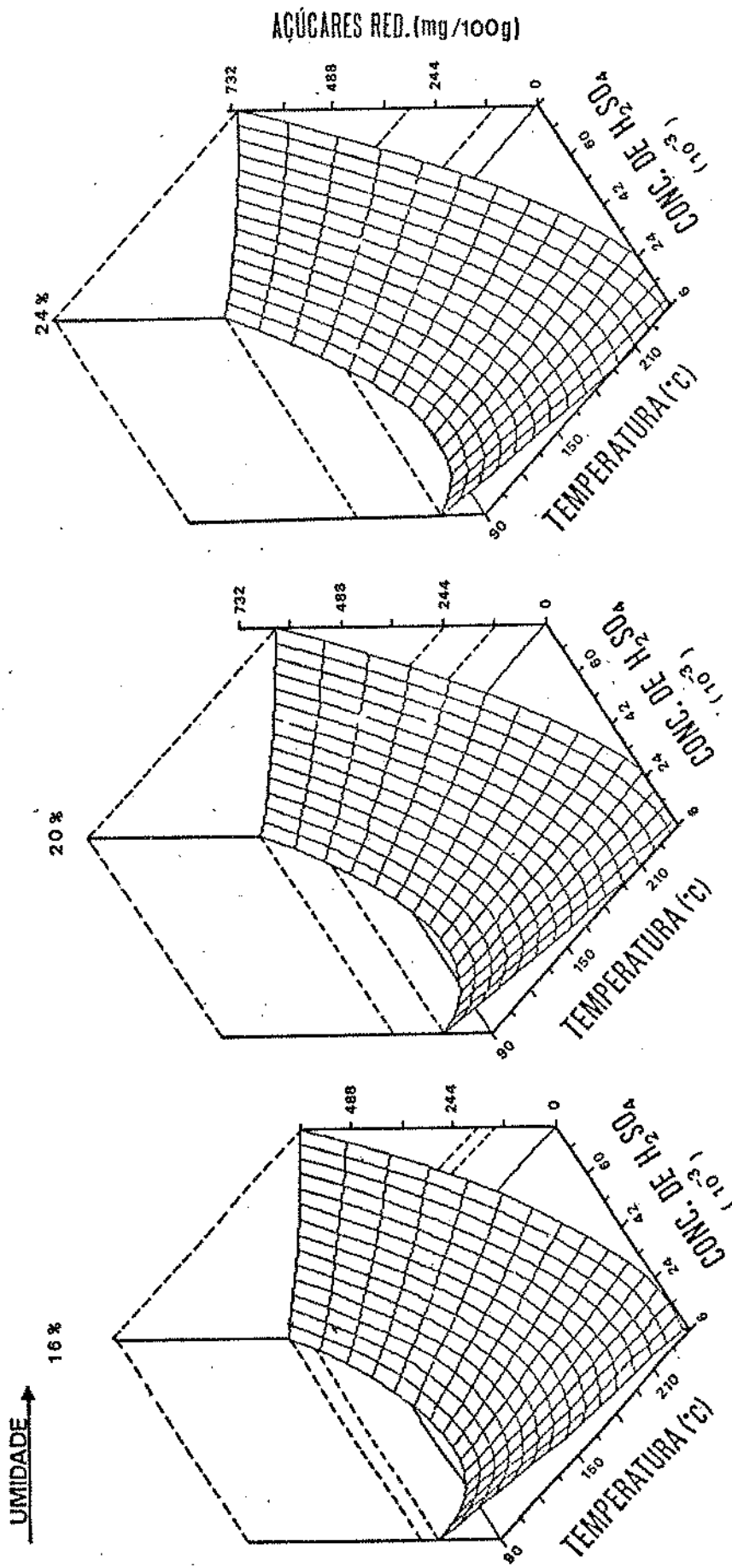


FIGURA 22. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na produção de açúcares reductores.

concentração de ácido, alta temperatura de extrusão e alto teor de umidade da matéria-prima. A presença de ácido, na extrusão do amido, contribuiu para a quebra das ligações glicosídicas do amido, resultando num aumento do teor de açúcares redutores. Semelhantes conclusões foram relatadas por Chiang & Johnson (1977) com amido de trigo extrudado.

### 8. Taxa de expansão

A expansão do produto depende principalmente do grau de amido gelatinizado e da taxa de evaporação de água. De acordo com Donovan & Pape (1977), as variáveis mais importantes para o grau de expansão são: temperatura, teor de umidade e geometria da matriz.

Os resultados da taxa de expansão em função das duas variáveis estudadas (umidade de matéria-prima e temperatura de extrusão) estão apresentados na tabela 29.

A ANOVA e a equação da regressão, que expressa a variação da taxa de expansão das amostras extrudadas, em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentadas na tabela 30. O modelo de regressão apresentou-se altamente significativo ( $p = 0,0001$ ) e explica 96,6% da variação da resposta ( $R^2$ ). Fatores como umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, apresentaram contribuições significativas ao modelo ( $p = 0,0001$  e  $p = 0,0003$ , respectivamente). Este efeito significativo das variáveis está apresentado nas figuras 23 e 24.

TABELA 29 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) na taxa de expansão.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	Taxa de expansão ( $y_0$ )
1	16	120	2,55
2	24	120	2,15
3	16	200	2,60
4	24	200	1,36
5	20	160	2,60
6	20	160	2,45
7	20	160	2,46
8	20	160	2,45
9	20	160	2,50
10	20	217	1,93
11	20	103	2,16
12	25,7	160	1,97
13	14,3	160	2,89

TABELA 30 - Equação de regressão e análise de variância para a taxa de expansão ( $y_6$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ )

EQUAÇÃO						$R^2$
$y_6 = - 4,42 + 0,24 X_1 + 0,7 \times 10^{-1} X_2$ $- 0,30 \times 10^{-2} X_1^2 - 0,15 \times 10^{-3} X_2^2$ $- 0,13 \times 10^{-2} X_1 X_2$						0,9658
Coeficiente de variação : 0,0413						
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB	
Linear	2	1	0,6534	66,90	0,0001	
Quadrático	2	$4 \times 10^{-1}$	0,2181	22,34	0,0009	
Interação	1	$1 \times 10^{-1}$	0,0943	19,31	0,0032	
Regressão	5	1,8	0,9658	39,56	0,0001	
FATORES		PROB				
$X_1$ (umidade)		0,0001				
$X_2$ (temperatura)		0,0003				



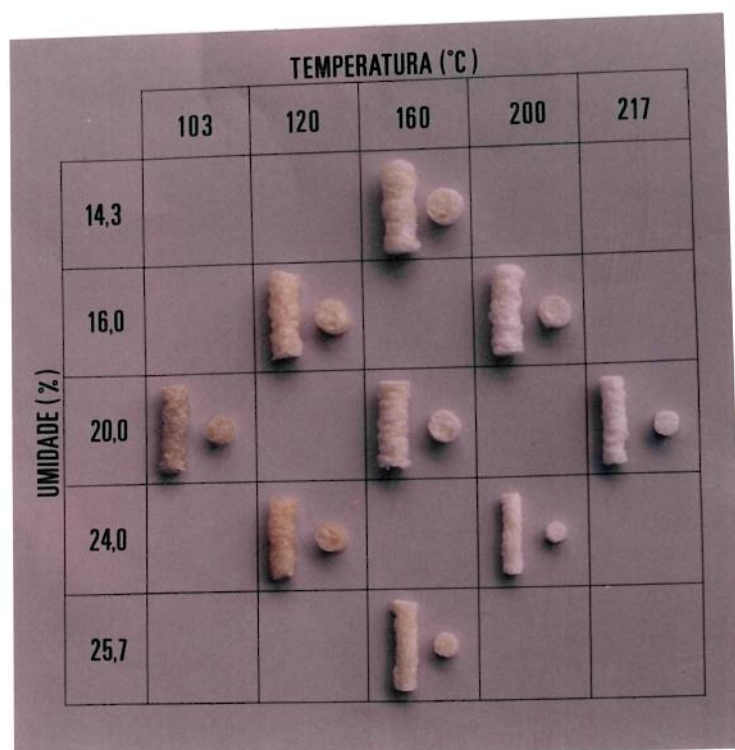


FIGURA 23. Efeito da umidade e temperatura na expansão do amido de mandioca extrusado.

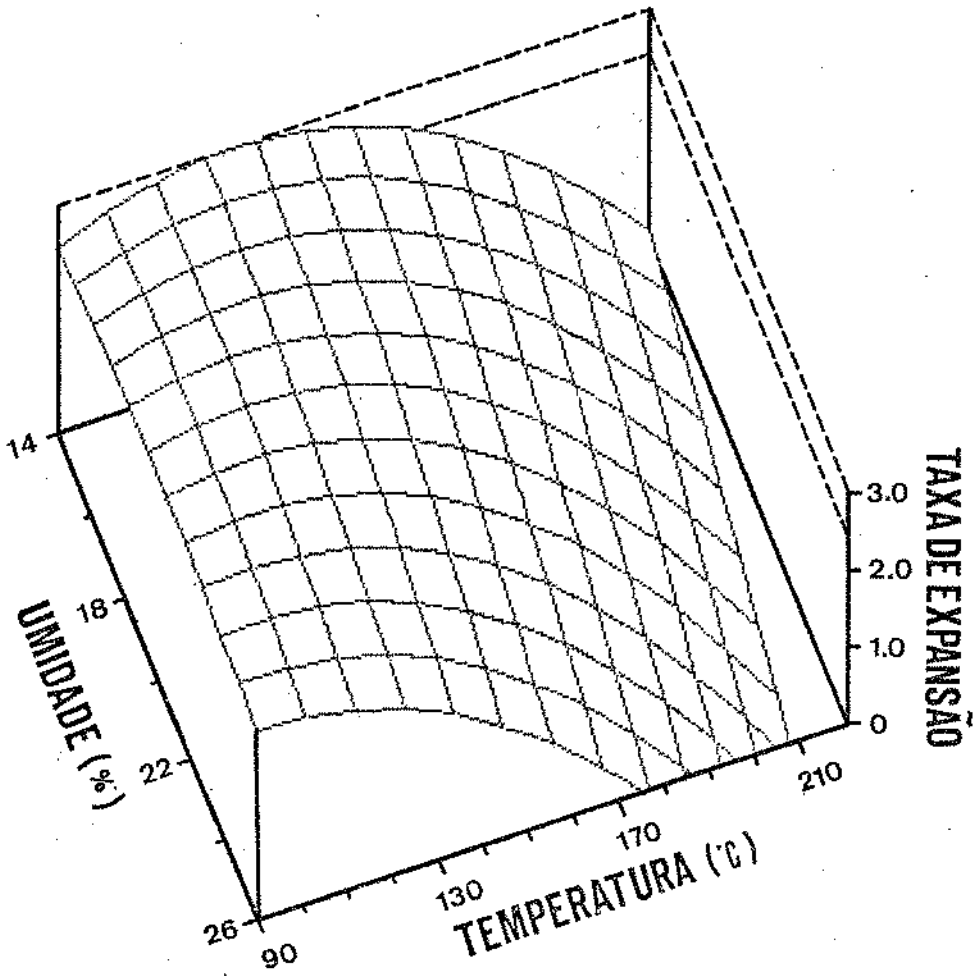


FIGURA 24. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão na taxa de expansão.

De uma maneira geral, em teores de umidade inferiores a 23,0%, o aumento da temperatura aumentou ligeiramente a taxa de expansão até um valor máximo declinando a seguir com o aumento contínuo da temperatura. Por outro lado, teor de umidade superior a este, a taxa de expansão diminuiu com o aumento de temperatura. As maiores taxas de expansão foram obtidas com baixos teores de umidade (< 16%) e temperatura aproximadamente na faixa de 125 a 155°C. Os menores valores de expansão foram observados quando ambas as variáveis (temperatura e umidade) apresentaram os valores altos. Estudos realizados por Mercier & Feillet (1975) e por Grossmann (1986), mostraram um comportamento similar em amido de mandioca.

Os resultados de taxa de expansão, em função das três variáveis estudadas, estão apresentados na tabela 31.

A ANOVA e a equação de regressão elaborada com a interação entre concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 32. O modelo apresentou valor significativo ( $p = 0,009$ ) e explica 82,0% da variação da resposta ( $R^2$ ). O estudo da contribuição dos fatores mostrou que a umidade e a temperatura influenciaram significativamente no modelo.

O efeito da concentração do ácido, sob diferentes condições de umidade da matéria-prima e diferentes temperaturas de extrusão é apresentado na figura 25 e 26.

De uma maneira geral, o aumento da concentração do ácido e da temperatura de extrusão apresentou uma tendência de aumento na taxa de expansão dos produtos, até um valor máximo, que a seguir, declina com o aumento contínuo de ambas as variáveis,

TABELA 31 - Efeito da umidade de matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) na taxa de expansão.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	$X_3$ (N)	Taxa de expansão ( $Y_0$ )
1	16	120	0,02	2,80
2	16	120	0,06	4,08
3	24	120	0,02	2,30
4	24	120	0,06	1,78
5	16	200	0,02	2,61
6	16	200	0,06	1,59
7	24	200	0,02	1,14
8	24	200	0,06	1,11
9	20	93	0,04	2,41
10	20	227	0,04	1,64
11	13,3	160	0,04	3,23
12	26,7	160	0,04	1,13
13	20,0	160	0,006	2,53
14	20,0	160	0,074	1,11
15	20,0	160	0,04	2,79
16	20,0	160	0,04	2,78
17	20,0	160	0,04	2,78
18	20,0	160	0,04	2,65
19	20,0	160	0,04	2,73
20	20,0	160	0,04	2,77

TABELA 32 - Equação de regressão e análise de variância para a taxa de expansão ( $Y_6$ ), usando três variáveis: umidade( $X_1$ ), temperatura( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO	$R^2$				
$Y_6 = - 0,85 + 0,16 X_1 + 0,28 \times 10^{-4} X_2 + 116,38 X_3$ $- 0,92 \times 10^{-2} X_1^2 - 0,13 \times 10^{-3} X_2^2 - 706,75 X_3^2$ $+ 0,66 \times 10^{-9} X_1 X_2 - 1,27 X_1 X_3 - 0,28 X_2 X_3$	0,8197				
Coeficiente de variação : 0,2060					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	3	7,95	0,6397	11,83	0,0013
Quadrático	3	1,66	0,1332	2,46	0,1226
Interação	3	0,58	0,0468	0,87	0,4906
Regressão	9	10,19	0,8197	5,05	0,0092
FATORES	PROB				
$X_1$ (umidade)	0,0092				
$X_2$ (temperatura)	0,0352				
$X_3$ (conc. de ácido)	0,1473				

UMIDADE (%)	CONC. DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) × 10 <sup>2</sup>	TEMPERATURA (°C)				
		93	120	160	200	227
13,3	4			1	1	
16,0	2		1	1		1
	6		1	1	1	1
20,0	0,6			1	1	
	4	1	1	1	1	1
	7			1	1	1
24,0	2		1	1	1	1
	6		1	1	1	1
26,7	4			1	1	

FIGURA 25. Efeito da concentração de ácido, umidade e temperatura na expansão de amido de mandioca extrusado.

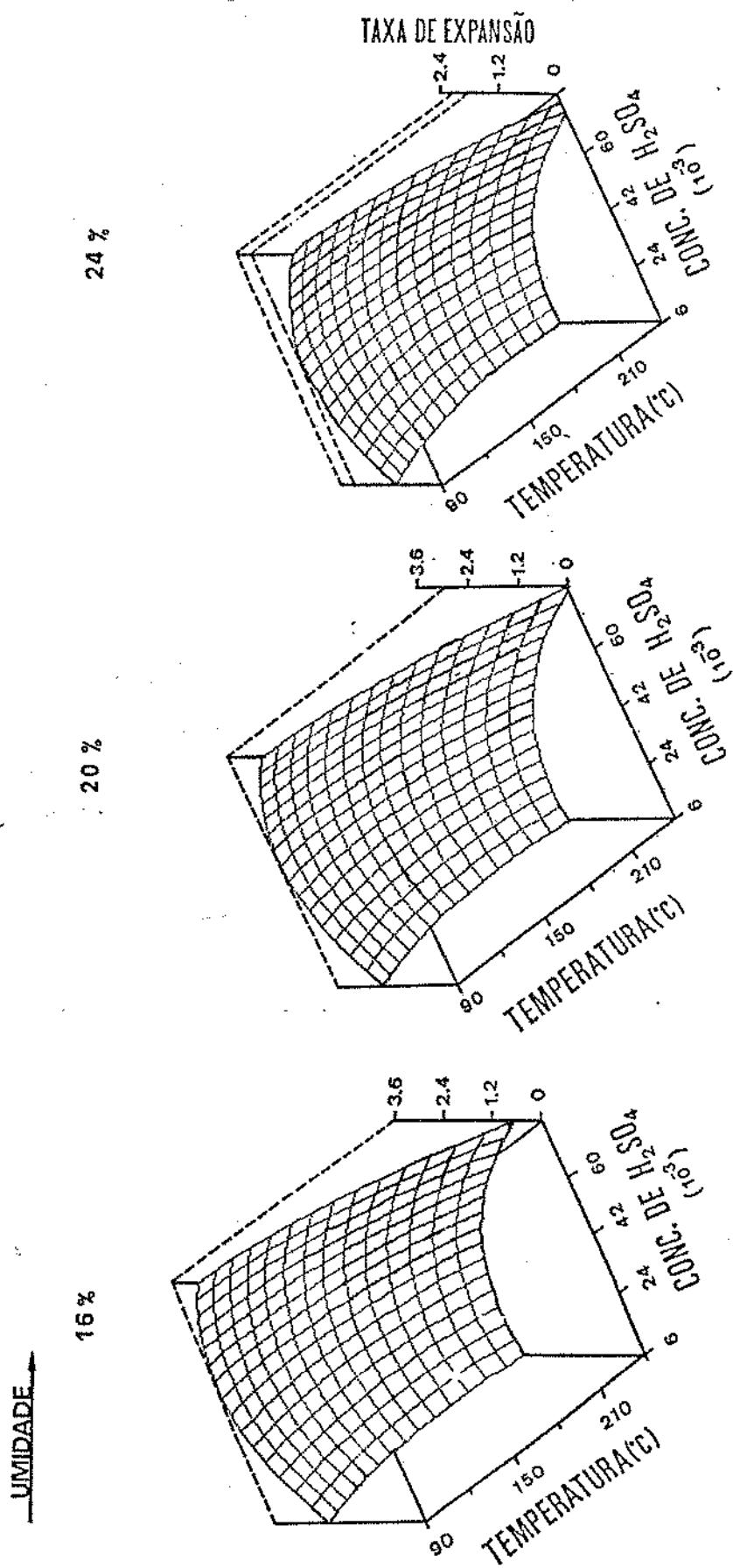


FIGURA 26. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na taxa de expansão.

independentemente da umidade. Portanto, a menor taxa de expansão é obtida nas interações de alta temperatura e alta concentração de ácido.

#### 9. Resistência à ruptura (Dureza).

A dureza do produto extrusado depende do grau de expansão e da forma na qual as camadas de amidos se alinharam para a formação da estrutura final. Através desta propriedade pode-se avaliar as dificuldades da etapa de moagem.

Os resultados da dureza obtidos nos ensaios estão apresentados na tabela 33.

A ANOVA e a equação de regressão elaborado em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, são apresentados na tabela 34. O modelo apresentou valor altamente significativo ( $p = 0,0004$ ) e explica 93,9% da variação da resposta ( $R^2$ ). Os fatores estudados contribuíram significativamente ao modelo, e seus efeitos nos valores da dureza do produto são apresentados na figura 27.

Numa determinada umidade, o aumento da temperatura de extrusão diminuiu a dureza do produto, sendo que o maior efeito foi observado nos altos teores de umidade. Também foi observado que, a redução do teor de umidade diminuiu a dureza dos produtos praticamente em toda a faixa de temperatura de extrusão.

As amostras que apresentaram menor dureza foram obtidas com altas temperaturas (200 - 217°C) e na faixa de umidade < 20 %. Por outro lado, as amostras de maior dureza foram observadas



TABELA 33 - Efeito da umidade da matéria-prima (X<sub>1</sub>) e temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) na dureza.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.		VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	Dureza (y) (kgf)
1	16	120	29,4
2	24	120	53,2
3	16	200	10,2
4	24	200	19,2
5	20	160	24,9
6	20	160	22,4
7	20	160	25,2
8	20	160	24,1
9	20	160	21,2
10	20	217	9,6
11	20	103	33,8
12	25,7	160	35,0
13	14,3	160	19,3

TABELA 34 - Equação de regressão e análise de variância para a dureza (y); usando duas variáveis: umidade (X<sub>1</sub>) e temperatura (X<sub>2</sub>).

EQUAÇÃO		R <sup>2</sup>			
$y = 32,40 - 1,69 X_1 + 0,16 X_2 + 0,18 X_1^2 + 0,11 \times 10^{-3} X_2^2 - 0,23 \times 10^{-1} X_1 X_2$		0,9388			
Coeficiente de variação : 0,1465					
REGRESSÃO	GL	SQ	R <sup>2</sup>	F	PROB
Linear	2	1.332	0,8657	49,50	0,0001
Quadrático	2	57	0,0375	2,14	0,1878
Interação	1	54	0,0356	4,04	0,0835
Regressão	5	1.445	0,9388	21,47	0,0004
FATORES		PROB			
X <sub>1</sub> (umidade)		0,0037			
X <sub>2</sub> (temperatura)		0,0004			

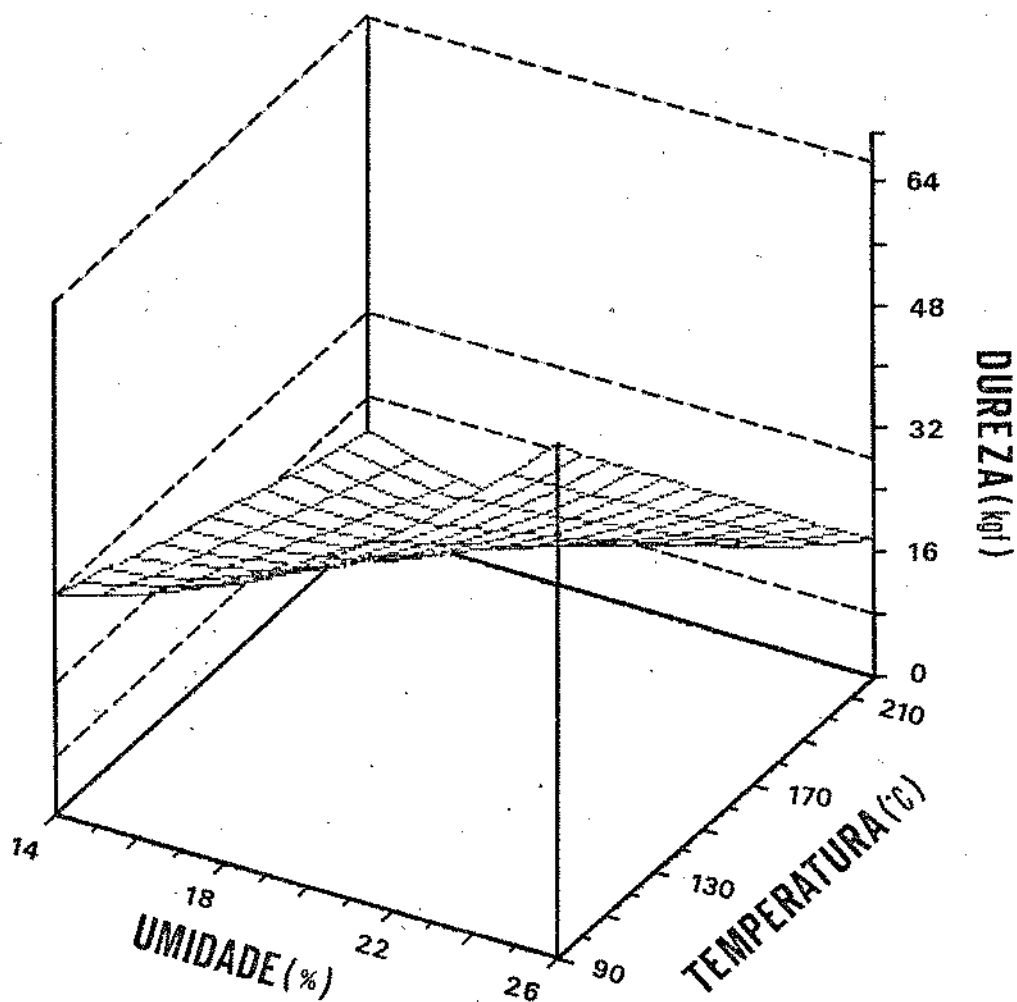


FIGURA 27. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão na dureza.

com uma combinação de alto teor de umidade da matéria-prima e baixa temperatura de extrusão.

A menor dureza do produto é atribuída a evaporação instantânea da água superaquecida antes da solidificação da estrutura, conferindo ao produto uma característica porosa e expandida. A maior dureza é atribuída à baixa pressão interna e conseqüentemente a uma evaporação lenta da água do produto na saída da matriz, permitindo uma solidificação da estrutura antes que ocorra um grau adequado de expansão, conferindo assim ao produto, uma expansão limitada com estrutura compacta.

Os resultados da dureza obtidos nos ensaios em função de três variáveis estão apresentados na tabela 35.

A ANOVA e a equação de regressão elaborada em função da concentração de ácido, umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 36. O modelo foi estatisticamente significativo ( $p = 0,0058$ ) e explica 83,8% da variação da resposta ( $R^2$ ). O estudo de fatores na contribuição ao modelo mostrou que todos foram significativos, embora a umidade tenha apresentado o maior efeito. A figura 28 ilustra o efeito destas variáveis na dureza do produto extrusado.

Nas amostras extrusadas, o aumento da temperatura de extrusão diminuiu a dureza. Entretanto para a amostra com 16% de umidade, o efeito inverso foi observado nas regiões de altos níveis de concentração de ácido. Por outro lado, a medida em que aumentou a concentração de ácido, no nível de baixa umidade (16%), aumentou a dureza dos produtos. O efeito inverso foi observado no nível de alta umidade (24%).

O aumento no teor de umidade da matéria-prima mostrou um

TABELA 35 - Efeito da umidade de matéria-prima (X<sub>1</sub>), temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) e concentração de ácido (X<sub>3</sub>) na dureza.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)	X <sub>3</sub> (ND)	Dureza (Y <sub>1</sub> ) (kgf)
1	16	120	0,02	2,64
2	16	120	0,06	16,10
3	24	120	0,02	58,00
4	24	120	0,06	19,80
5	16	200	0,02	9,40
6	16	200	0,06	1,70
7	24	200	0,02	16,40
8	24	200	0,06	14,50
9	20	93	0,04	19,60
10	20	227	0,04	4,70
11	13,3	160	0,04	12,10
12	26,7	160	0,04	32,40
13	20,0	160	0,006	27,20
14	20,0	160	0,074	9,00
15	20,0	160	0,04	10,30
16	20,0	160	0,04	10,50
17	20,0	160	0,04	10,80
18	20,0	160	0,04	10,40
19	20,0	160	0,04	10,80
20	20,0	160	0,04	10,70

TABELA 36 - Equação de regressão e análise de variância para a dureza (Y<sub>7</sub>), usando três variáveis: umidade (X<sub>1</sub>), temperatura (X<sub>2</sub>) e concentração do ácido (X<sub>3</sub>).

EQUAÇÃO		R <sup>2</sup>			
$Y_7 = - 21,47 - 0,18 X_1 + 0,29 X_2 + 301,26 X_3$ $+ 0,25 X_1^2 + 0,25 \times 10^{-3} X_2^2 + 6.517,81 X_3^2$ $- 0,31 \times 10^{-4} X_1 X_2 - 71,66 X_1 X_3 + 2,37 X_2 X_3$		0,8375			
Coeficiente de variação : 0,4529					
REGRESSÃO	GL	SQ	R <sup>2</sup>	F	PROB
Linear	3	1.711	0,5754	11,80	0,0013
Quadrático	3	295	0,0993	2,04	0,1728
Interação	3	484	0,1628	3,34	0,0842
Regressão	9	2.491	0,8375	5,73	0,0058
FATORES		PROB			
X <sub>1</sub> (umidade)		0,0031			
X <sub>2</sub> (temperatura)		0,0472			
X <sub>3</sub> (conc. de ácido)		0,0461			

16 %

UMIDADE →

20 %

24 %

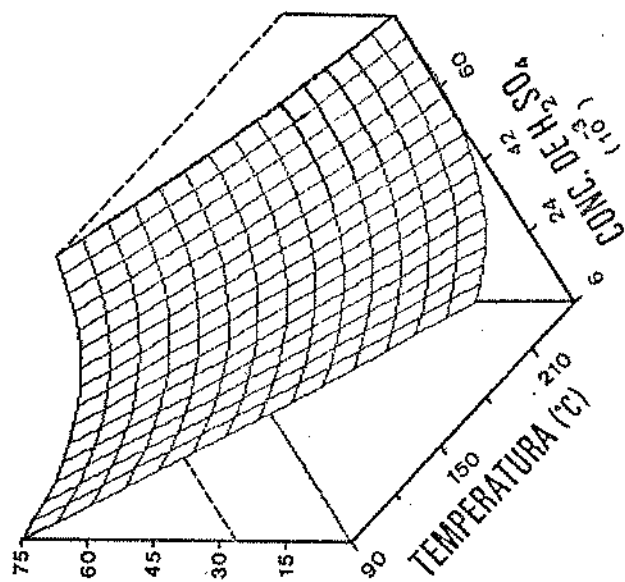
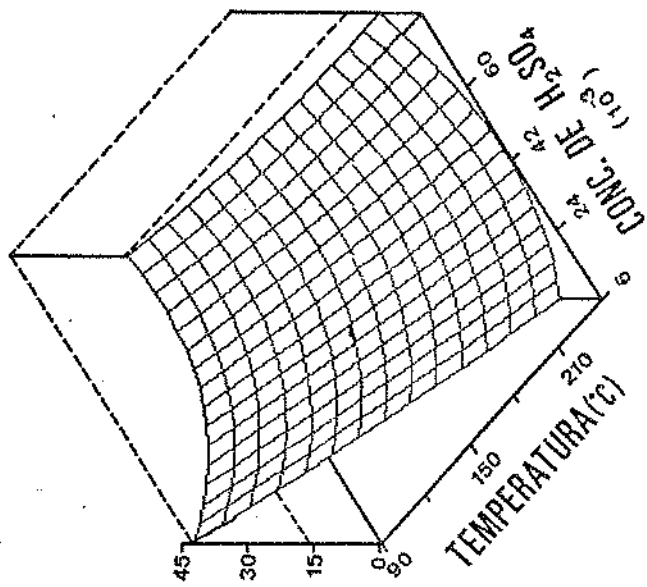
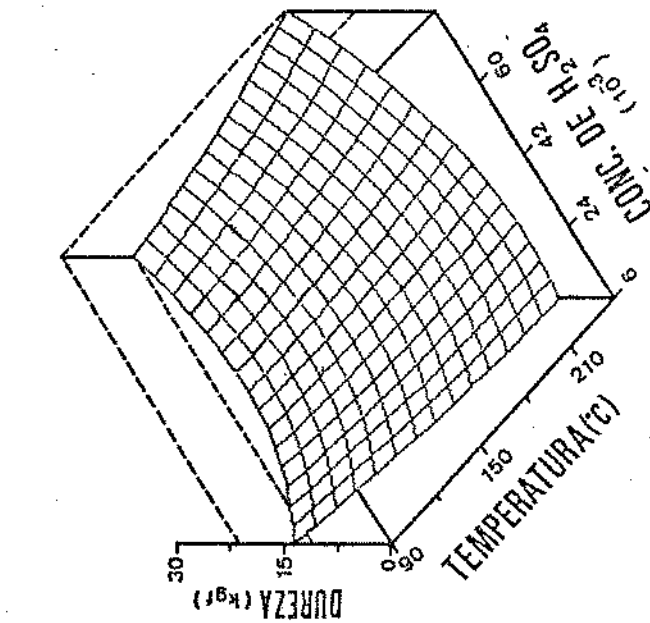


FIGURA 28. Efeito da concentração de ácido e temperatura de extrusão, sob diferentes teores de umidade, na dureza.

aumento no valor da dureza. Portanto, regiões que apresentaram maior dureza dos produtos foram obtidas com interações de baixa temperatura, baixa concentração de ácido e alto teor de umidade.



C. EFEITO DA UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA, TEMPERATURA DE EXTRUSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NO CONSUMO DE ENERGIA TÉRMICA (ET) E NO TRABALHO MECÂNICO DESENVOLVIDO (TORQUE).

Durante o processo de extrusão a energia necessária para cozinhar a massa vem da dissipação de energia mecânica ( $E_m$ ) aplicada através da rosca. Energia térmica ( $E_t$ ) adicional pode ser aplicada através do aquecimento do cilindro de extrusor. Portanto, a energia total (ET) consumida no processo é a soma das energias geradas por estas fontes, sendo que no caso de extrusor de alto cisalhamento a dissipação da energia mecânica é considerada a fonte principal de calor aplicado ao produto (Rossen & Miller, 1973; Harper, 1978). Por outro lado, o calor proveniente da  $E_m$  tem um custo superior aquele adquirido através de simples aquecedores acoplados a camisa do extrusor, já que o primeiro ocasiona um desgaste das unidades do motor, sistema de engrenagens e rolamentos (Miller, 1985; van Zuilichem et al, 1982).

No presente trabalho foi fixada especificamente a velocidade de rotação da rosca ( $w$ ) e a vazão de alimentação ( $m$ ). Desta forma, a energia mecânica desenvolvida em cada ensaio foi calculada como:  $E_m = T \times f$ , onde  $T$  é o valor do torque (kNm) e  $f$  é um valor constante obtido na equação  $w/m$ . Portanto, a  $E_m$  desenvolvida no processo de extrusão é função direta do valor do torque. O valor de  $E_m$ , dependendo do estudo experimental, é mais próximo do valor de ET, principalmente quando o material é processado com baixo teor de umidade. Neste caso, o atrito mecânico gera o calor através da dissipação e é considerado

suficiente para atingir uma alta temperatura na massa.

A energia térmica foi avaliada pelo consumo de amperagem. A corrente elétrica (I) requerida durante o processo de extrusão, em função da temperatura, apresentaram valores constantes de 6,5 Amperes. Estes dados obtidos experimentalmente confirma a lei de Ohm, uma vez que a diferença de potencial (DDP) e a resistência elétrica (R) são invariáveis, devido as características do extrusor. Desta forma, a exigência da energia térmica será em função do tempo do funcionamento do sistema de aquecimento. Vários autores ( Rossen & Miller, 1973; Harper, 1978) concluíram que no extrusor de alto cisalhamento, o principal calor aplicado ao produto é obtido pela dissipação da Em, e o calor proveniente da energia térmica é pouco significativo. Portanto, a exigência da energia durante o processo de extrusão foi avaliado pelo valor do torque.

O efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no torque, estão apresentados na tabela 37. Os valores obtidos foram utilizados na elaboração de um modelo de regressão e na análise de variância, apresentado na tabela 38.

Conforme a ANOVA, o modelo apresentou valor significativo ( $p = 0,0002$ ) e explica 95,0% da variação da resposta ( $R^2$ ). Também foi observado que a umidade e a temperatura tiveram contribuições altamente significativas. Este efeito de variáveis no torque é apresentado na figura 29.

Nos níveis de umidade estudados, o aumento de temperatura diminuiu o valor de torque, e o efeito maior foi observado nos teores de alta umidade. Por outro lado, numa determinada temperatura, a medida que aumentou a umidade, resultou uma

TABELA 37 - Efeito da umidade de matéria-prima ( $X_1$ ) e temperatura de extrusão ( $X_2$ ) no torque (trabalho desenvolvido).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE		VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	TORQUE ( $y_0$ ) (ND)
1	16	120	54,0
2	24	120	40,4
3	16	200	50,0
4	24	200	29,5
5	20	160	38,6
6	20	160	39,2
7	20	160	38,5
8	20	160	38,3
9	20	160	40,2
10	20	217	37,8
11	20	103	49,0
12	25,7	160	24,0
13	14,3	160	64,2

TABELA 38 - Equação de regressão e análise de variância para o torque ( $y_0$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).

EQUAÇÃO		R <sup>2</sup>			
$y_0 = 172,91 - 7,30 X_1 - 0,31 X_2 + 0,16 X_1^2 + 0,13 \times 10^{-2} X_2^2 - 0,11 \times 10^{-4} X_1 X_2$		0,9497			
Coeficiente de variação : 0,0731					
REGRESSÃO	GL	SQ	R <sup>2</sup>	F	PROB
Linear	2	1.154	0,8988	61,82	0,0001
Quadrático	2	67	0,0517	3,60	0,0843
Interação	1	12	0,0092	1,28	0,2960
Regressão	5	1.233	0,9497	26,42	0,0002
FATORES		PROB			
X <sub>1</sub> (umidade)		0,0001			
X <sub>2</sub> (temperatura)		0,0259			

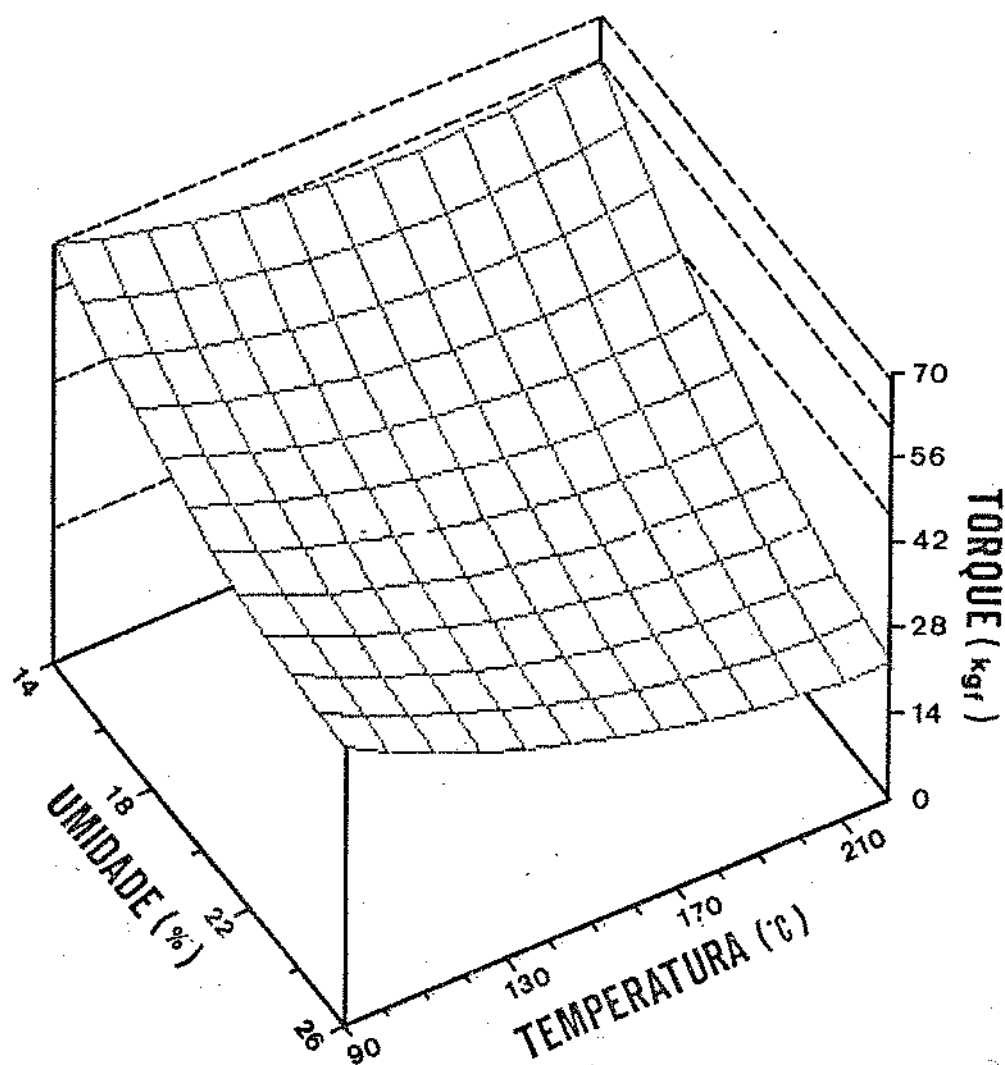


FIGURA 29. Efeito da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão no torque.

diminuição no valor de torque, sendo que o maior efeito foi observado nas temperaturas altas. Portanto, os maiores valores de torque (60 - 70 Nm) foram obtidos com interações de baixos valores de umidade, em praticamente toda faixa de temperatura, enquanto os menores valores do torque (23,0 - 26,0 Nm) foram observados com altos valores destas variáveis. Estes comportamentos foram semelhantes aos obtidos por El-Dash et al (1982), quando extrudaram amido de milho variando-se a umidade da matéria-prima e a temperatura de extrusão.

Os valores de torque, obtidos sob efeito da concentração de ácido nas diferentes condições de umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão, estão apresentados na tabela 39.

A ANOVA e a equação de regressão que expressa a variação nos valores de torque estão apresentados na tabela 40. O modelo apresentou valor altamente significativo ( $p = 0,0009$ ) e explica 89,2% da variação da resposta ( $R^2$ ). O estudo da contribuição dos fatores mostrou que o efeito da concentração de ácido, no requerimento de torque, não foi significativo.

TABELA 39 - Efeito da unidade de matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) no torque (trabalho desenvolvido).

EXPERIMENTO	VAR. INDEPENDENTE			VAR. DEPENDENTE
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	$X_3$ (N)	TORQUE ( $Y_0$ ) (Nm)
1	16	120	0,02	54,2
2	16	120	0,06	65,2
3	24	120	0,02	37,0
4	24	120	0,06	31,5
5	16	200	0,02	48,0
6	16	200	0,06	45,5
7	24	200	0,02	28,7
8	24	200	0,06	26,8
9	20	93	0,04	45,2
10	20	227	0,04	32,3
11	13,3	160	0,04	52,2
12	26,7	160	0,04	13,5
13	20,0	160	0,006	39,0
14	20,0	160	0,074	26,1
15	20,0	160	0,04	34,0
16	20,0	160	0,04	33,0
17	20,0	160	0,04	37,5
18	20,0	160	0,04	33,8
19	20,0	160	0,04	31,5
20	20,0	160	0,04	33,0

TABELA 40 - Equação de regressão e análise de variância para o torque ( $Y_8$ ), usando três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e conc. de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO		$R^2$			
$Y_8 = 202,81 - 6,56 X_1 - 0,91 X_2 + 374,70 X_3$ $+ 0,78 \times 10^{-4} X_1^2 - 0,21 \times 10^{-2} X_2^2 + 3.809,97 X_3^2$ $+ 0,10 \times 10^{-4} X_1 X_2 - 24,84 X_1 X_3 - 1,55 X_2 X_3$		0,8919			
Coeficiente de variação : 0,1407					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	3	2.031	0,7930	24,46	0,0001
Quadrático	3	188	0,0737	2,27	0,1423
Interação	3	64	0,0252	0,78	0,5323
Regressão	9	2.284	0,8919	9,17	0,0009
FATORES		PROB			
$X_1$ (umidade)		0,0002			
$X_2$ (temperatura)		0,0307			
$X_3$ (conc. de ácido)		0,4941			



## D. FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA

Os ensaios para a produção de álcool foram realizados pelo processo não convencional.

### 1. Efeito da concentração de enzima (amiloglicosidase) e de substrato na produção de CO<sub>2</sub>.

Este estudo foi avaliado sob sacarificação e fermentação simultânea. O efeito da concentração de amiloglicosidade (AMG), na produção de CO<sub>2</sub>, durante fermentação com nível de substrato de 11,3% está apresentado na tabela 41 e figura 30.

Na concentração de 300 A.G. de enzima AMG, a produção de CO<sub>2</sub> atingiu o máximo (8g) após 80 h de fermentação, enquanto que na concentração de enzima de 900 A.G. o máximo de produção de CO<sub>2</sub> (10,6 g) foi atingida em 35 h. Portanto, esta última concentração de enzima (900 A.G.) foi utilizada como o nível adequado para os ensaios de fermentação do presente estudo.

O efeito da concentração de substrato (amido extrusado e cru) na produção de CO<sub>2</sub> durante fermentação, ao nível de 900 A.G. da enzima AMG, está apresentado na tabela 42 e figura 31.

A medida em que se aumentou a concentração do substrato (amido extrusado) a produção de CO<sub>2</sub> aumentou atingindo seu nível máximo com 15,9% (35 g de substrato) após 59 h de fermentação. Entretanto, com 11,3% (25 g de substrato) a fermentação apresentou um desempenho considerado favorável, pois apresentou uma produtividade de CO<sub>2</sub> superior (1,38 g CO<sub>2</sub>/1.h) em relação ao

TABELA 41 - Efeito da concentração de enzima na produção de CO<sub>2</sub> (g) durante sacarificação e fermentação<sup>1)</sup> com 25 g de substrato<sup>2)</sup> (Conc. de 11,3% p/v).

Tempo (h)	Conc. de enzimas (A. G.)	Produção de CO <sub>2</sub> (g)		
		300	600	900
5,0		1,3	---	5,2
11,0		---	2,2	---
14,0		3,5	---	---
22,5		4,8	---	---
24,5		---	5,0	10,0
35,0		5,8	6,3	10,6
42,0		6,6	---	---
45,5		---	7,5	10,7
56,0		7,3	---	---
60,0		---	8,6	10,7
66,0		7,6	---	---
68,0		---	9,2	---
80,0		8,0	---	---
84,0		---	9,6	---

<sup>1)</sup> solução preparada para fermentação: pH = 4,5 e 10 ml de suspensão de fermento (15% p/v).

<sup>2)</sup> amostra extrusada (umidade = 20% e temperatura = 160°C).

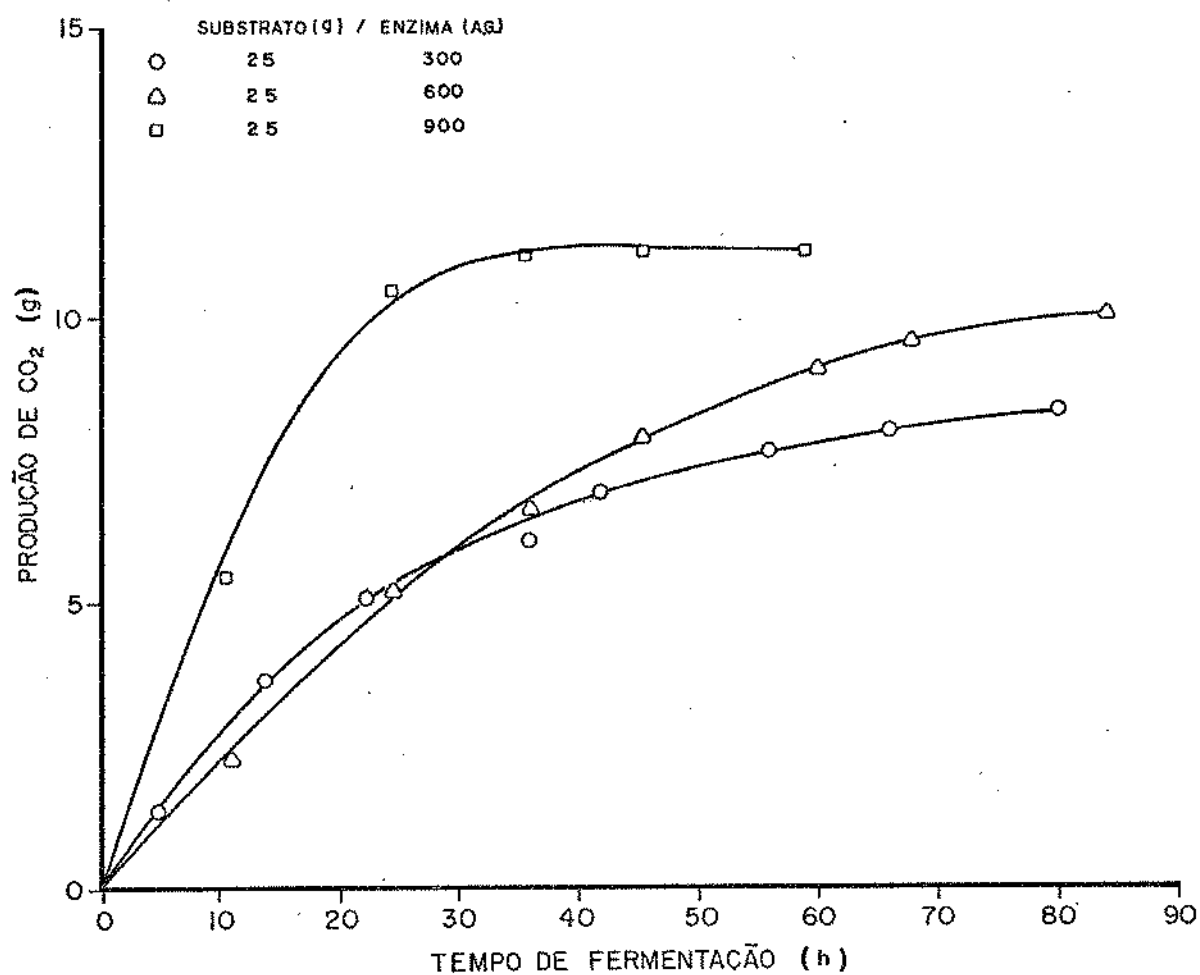


FIGURA 30. Efeito da concentração da enzima AMG na produção de  $\text{CO}_2$  ao nível de 11,3% ( 25 g de amido extrusado ) de substrato durante sacarificação e fermentação.

TABELA 42 - Efeito da concentração de substrato na produção de CO<sub>2</sub> (g) durante fermentação <sup>1]</sup> com 900 A.G. de enzima AMG.

Substrato (g)	Produção de CO <sub>2</sub> (g)					
	Tempo (h)	10,5	24,5	35,0	45,5	59, 67,5
5 (extrusado)		1,6	1,8	1,9	-----	-----
15 (extrusado)		4,8	6,2	6,2	-----	-----
25 (extrusado)		5,2	10,0	10,6	10,7	10,7
35 (extrusado)		5,3	10,3	12,2	14,1	14,9
25 (cru)		3,9	5,4	6,4	7,3	7,7

<sup>1]</sup> solução preparada para fermentação: pH = 4,5 e suspensão de fermento (15% p/v)

<sup>2]</sup> amostra extrusada (umidade = 20% e temperatura = 160°C)

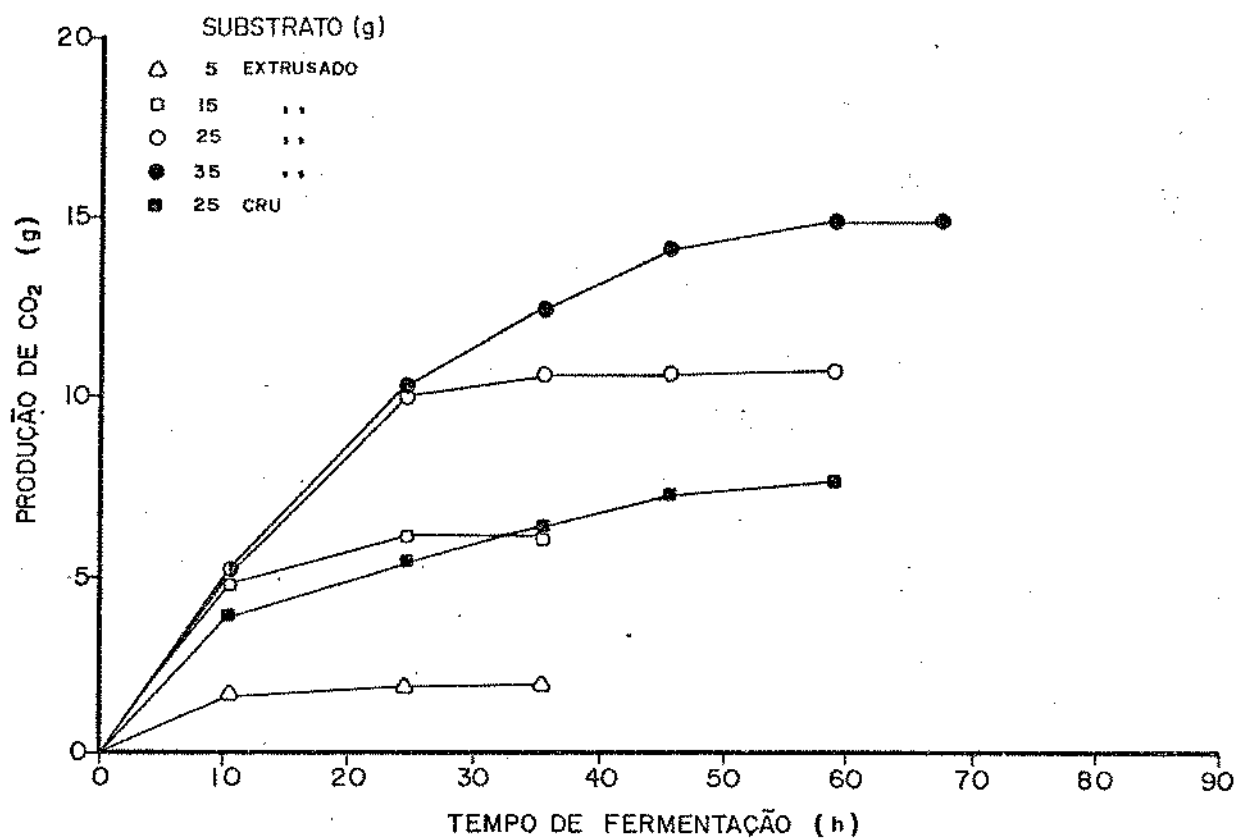


FIGURA 31. Efeito da concentração de substrato (amido extrusado e cru) na produção de CO<sub>2</sub> durante sacarificação e fermentação (pH=4,5 e na presença de 900 A. G. de enzima AMG).

primeiro (1,15 g CO<sub>2</sub>/l.h), resultando assim num aumento de produtividade de 20%. Outro benefício é que esta concentração apresentou uma solução de baixa viscosidade que de acordo com alguns autores (Linko et al, 1984b) é considerado um parâmetro importante tanto na sacarificação como na fermentação.

A fermentação com 25 g (11,3% p/v) de amido cru com 900 A.G. de enzima AMG resultou numa produção de aproximadamente 72% do total de CO<sub>2</sub>, em relação aquela produzida pelo amido extrusado, sob as mesmas condições de fermentação, necessitando porém um período maior (aproximadamente 60 h).

## 2. Rendimento em álcool

Os rendimentos em álcool em função da umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão apresentados na tabela 43. Os resultados mostraram uma faixa de rendimento de álcool que variou de 82,4 a 93,4%, resultando num rendimento médio de 87,5%. Estes dados mostram que uma diferença ampla de rendimento em álcool é obtida em função das variáveis. Por outro lado, observamos que o amido cru apresentou um nível baixo de rendimento (41,4 %) sob as mesmas condições de fermentação (tempo e concentração de enzima e substrato), enquanto que o amido previamente liquefeito (com  $\alpha$ -amilase durante o cozimento) produziu um nível (92,4%) superior ao rendimento médio de álcool produzido com amido de mandioca extrusada (87,5%). Este rendimento médio obtido foi inferior ao valor obtido por Grossmann (1986) o qual alcançou um rendimento médio de álcool

TABELA 43 - Efeito da umidade da matéria-prima (X<sub>1</sub>) e temperatura de extrusão (X<sub>2</sub>) no rendimento em álcool de amido de mandioca (extrusado, cru e liquefeito).<sup>1)</sup>

EXPERIMENTOS	VAR. INDEPEND.		Produção de álcool (g. EtOH/220 ml)	Rendimento <sup>2)</sup> em álcool (y%) (%)
	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (°C)		
1	16	120	13,15	92,9
2	24	120	12,89	91,1
3	16	200	13,14	92,9
4	24	200	12,17	86,0
5	20	160	12,45	88,0
6	20	160	11,66	82,4
7	20	160	12,42	87,8
8	20	160	12,23	86,4
9	20	160	12,11	85,6
10	20	217	13,22	93,4
11	20	103	11,75	83,0
12	25,7	160	11,99	84,7
13	14,3	160	11,86	83,8
valor médio				87,5
desvio padrão				3,89
amido cru				41,4
amido liquefeito (tratamento prévio com α-amilase)				92,4

<sup>1)</sup> concentração do substrato: 11,3% (25 g b. s.)

<sup>2)</sup> álcool produzido x100 / álcool teórico

de 92,4%, a partir de amido de mandioca extrusado usando extrusor Brabender (20 L/D). Através de nossos resultados foram elaborados os modelos de regressão e análise de variância, os quais são apresentados na tabela 44.

O estudo da ANOVA mostrou que o modelo não é adequado para expressar a variação da resposta devido ao baixo valor de  $R^2$  e do baixo nível de significância ( $p = 0,6609$ ).

O efeito da concentração de ácido, sob diferentes teores de umidade de matéria-prima e diferentes temperaturas de extrusão, é apresentado na tabela 45. O rendimento em álcool, em função destas três variáveis, apresentou um nível mínimo de 83,8% e um máximo de 98,7%, obtendo-se um rendimento médio de 93,8%. Este valor médio foi superior a produção média de álcool obtida sem o uso de ácido sulfúrico (87,5%) e também ligeiramente superior ao rendimento obtido a partir de amido liquefeito (92,3%). Semelhantes dados foram relatados por Korn & Harper (1982), quando comparou a produção de álcool de milho pelos processos de extrusão e processo convencional (autoclavagem e cozimento a pressão atmosférica). Os resultados obtidos experimentalmente foram utilizados na elaboração de um modelo de regressão e análise de variância os quais são apresentados na tabela 46.

O modelo da equação elaborada com a interação destas três variáveis mostrou ser significativa ( $p = 0,0188$ ) e explica 78,8% da variação da resposta ( $R^2$ ). Na análise de fatores, a concentração de ácido e temperatura apresentaram significância ( $p = 0,0230$  e  $p = 0,07$ , respectivamente) sendo que o efeito maior foi pelo primeiro fator.



TABELA 44 - Equação de regressão e análise de variância para o rendimento em álcool( $y_p$ ), usando duas variáveis: umidade ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).

EQUAÇÃO		$R^2$			
$y_p = 100,57 + 0,54 X_1 - 0,25 X_2 + 0,13 \times 10^{-1} X_1^2$ $+ 0,14 \times 10^{-2} X_2^2 - 0,80 \times 10^{-2} X_1 X_2$		0,3228			
Coeficiente de variação : 0,0479					
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB
Linear	2	18,51	0,1017	0,53	0,6127
Quadrático	2	33,67	0,1850	0,96	0,4293
Interação	1	6,55	0,0360	0,37	0,5610
Regressão	5	58,73	0,3228	0,67	0,6609
FATORES		PROB			
$X_1$ (umidade)		0,8505			
$X_2$ (temperatura)		0,4854			

TABELA 45 - Efeito da umidade da matéria-prima ( $X_1$ ), temperatura de extrusão ( $X_2$ ) e concentração de ácido ( $X_3$ ) no rendimento em álcool de amido de mandioca extrusado.

EXPERIMENTO	VAR. INDEPEND.			VAR. DEPENDENTE	
	$X_1$ (%)	$X_2$ (°C)	$X_3$ (ND)	Produção álcool (g. EtOH/ 220 ml)	Rend. <sup>1)</sup> Álcool ( $Y_p$ ) (%)
1	16,0	120	0,02	13,41	94,8
2	16,0	120	0,06	13,44	95,0
3	24,0	120	0,02	13,44	95,0
4	24,0	120	0,06	13,54	95,7
5	16,0	200	0,02	13,48	95,3
6	16,0	200	0,06	13,85	97,9
7	24,0	200	0,02	13,44	95,0
8	24,0	200	0,06	13,97	98,7
9	20,0	93	0,04	11,85	83,8
10	20,0	227	0,04	13,90	98,3
11	13,3	160	0,04	13,89	98,2
12	26,7	160	0,04	13,06	92,3
13	20,0	160	0,006	13,54	95,7
14	20,0	160	0,074	13,92	98,4
15	20,0	160	0,04	12,84	90,8
16	20,0	160	0,04	12,95	91,5
17	20,0	160	0,04	12,90	91,2
18	20,0	160	0,04	11,33	89,5
19	20,0	160	0,04	12,75	90,1
20	20,0	160	0,04	12,47	88,1
				valor médio	93,8
				desvio padrão	4,00

<sup>1)</sup> etanol produzido x100 / etanol teórico

TABELA 46 - Equação de regressão e análise de variância para o rendimento em álcool ( $Y_p$ ), usando três variáveis: umidade ( $X_1$ ), temperatura ( $X_2$ ) e conc. de ácido ( $X_3$ ).

EQUAÇÃO						$R^2$
$Y_p = 157,18 - 5,17 X_1 - 0,64 \times 10^{-1} X_2 - 715,04 X_3$ $- 0,12 X_1^2 + 0,29 \times 10^{-2} X_2^2 + 7.271,18 X_3^2$ $- 0,37 \times 10^{-3} X_1 X_2 + 2,67 X_1 X_3 + 0,85 X_2 X_3$						0,7877
Coeficiente de variação : 0,0271						
REGRESSÃO	GL	SQ	$R^2$	F	PROB	
Linear	3	83,34	0,2750	4,32	0,0339	
Quadrático	3	151,33	0,4993	7,84	0,0055	
Interação	3	4,08	0,0135	0,21	0,8863	
Regressão	9	238,75	0,7877	4,12	0,0188	
FATORES		PROB				
$X_1$ (umidade)		0,1186				
$X_2$ (temperatura)		0,0755				
$X_3$ (conc. de ácido)		0,0230				

O efeito da concentração de ácido, temperatura de extrusão e umidade dos materiais (16, 20 e 24% no rendimento em álcool, está apresentado na figura 32.

Numa determinada temperatura o rendimento em álcool diminuiu com o aumento da concentração de ácido, até certos níveis, e a seguir aumentou novamente com o aumento contínuo da concentração do mesmo, independente dos níveis de umidade estudados.

Por outro lado, na faixa da concentração de ácido estudada, a medida que aumentou a temperatura de extrusão o rendimento em álcool aumentou, tendo alcançado o seu valor máximo com a interação de alta concentração de ácido e de alta temperatura de extrusão.

Os resultados evidenciam que o ácido e a temperatura contribuíram para o aumento de rendimento em álcool. É interessante observar que na mesma região em que se obteve um maior rendimento em álcool (alta concentração de ácido e alta temperatura) obteve-se também os altos valores de ISA e altos teores de açúcares redutores. Esta semelhança nos comportamentos pode ser visualizada na figura 33.





## E. PROCESSO DE EXTRUSÃO DE AMIDO DE MANDIOCA RECOMENDADO PARA A PRODUÇÃO DE ALCÓOL

O processo de extrusão, além de aumentar significativamente o rendimento em álcool, reduz o consumo de energia, tempo de processamento e insumos ( $\alpha$ -amilase e água).

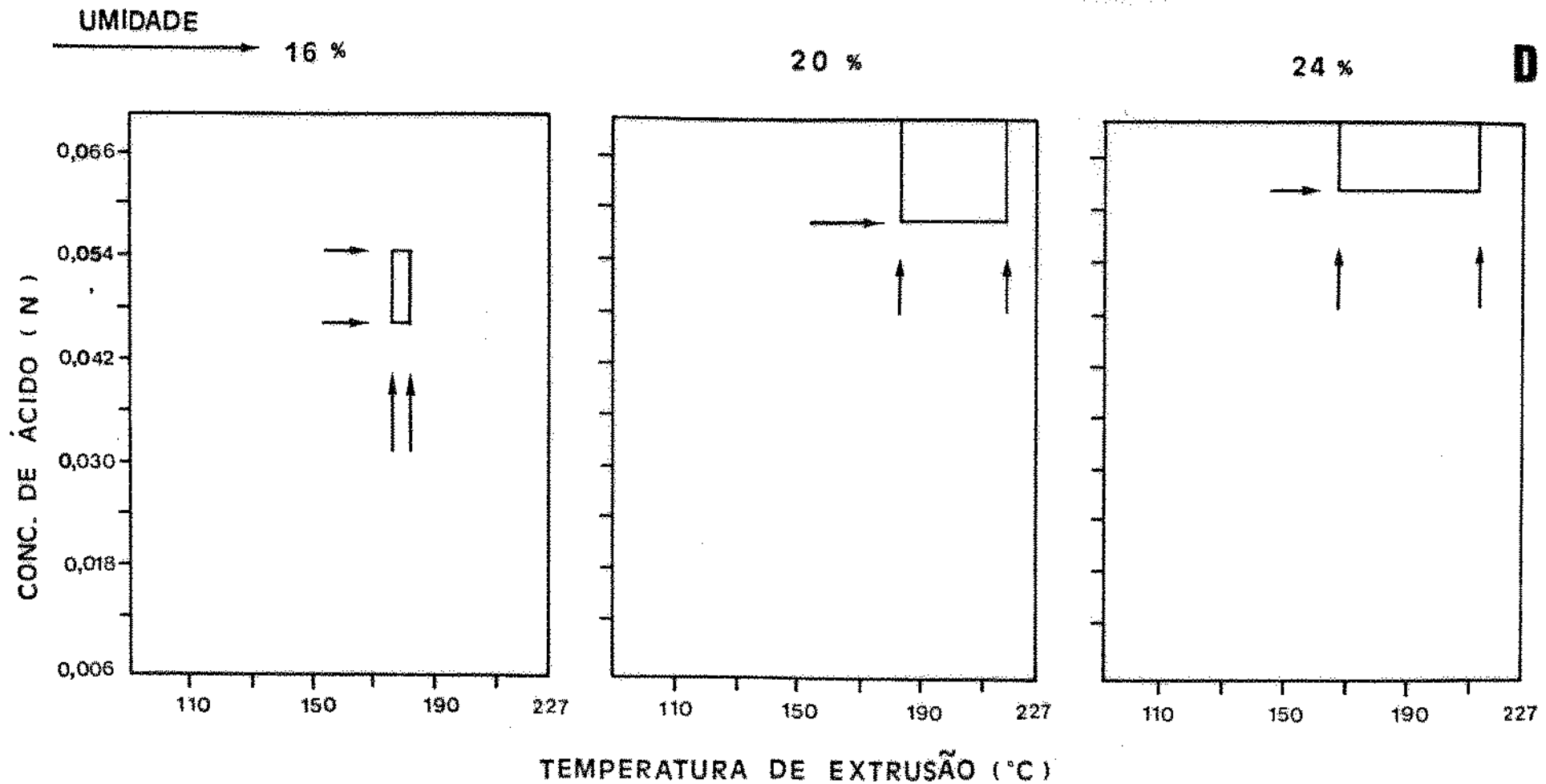
A figura 34, mostra o procedimento utilizado para se definir melhores condições para o processo de extrusão: A área indicada na fig. 34-A, mostra regiões de baixa viscosidade da pasta de amido de mandioca extrusada, sendo que esta área dispensa totalmente o uso de enzima  $\alpha$ -amilase para redução da viscosidade do amido em suspensão. Por outro lado, a área indicada na fig. 34-B, representa regiões de menor exigência de torque, correspondendo um consumo mínimo de energia. A área indicada na fig. 34-C, representa regiões de alto rendimento em álcool.

Estas figuras (A, B e C), sobrepostas definem as condições ótimas do processo que permite maior rendimento em álcool, menor consumo de energia e baixa viscosidade da pasta (não requer  $\alpha$ -amilase). Estas regiões são agrupadas em três alternativas mostradas na fig. 34-D.

Alternativa 1. A umidade de 16 % , temperatura de 178-184°C e concentração de ácido de 0,046-0,055 N, apresentou 18-27 U.A. de viscosidade a frio, 43-45 Nm de torque e 85,7 - 89,7 % de rendimento em álcool.

Alternativa 2. A umidade de 20 % , temperatura de 182-218°C e concentração de ácido de 0,058-0,074 N, apresentou 3-19 U.A. de viscosidade a frio, 31-33 Nm de torque e 88,1 -

## PROCESSO DE EXTRUSÃO RECOMENDADO



ÁREA INDICADA	REND. ALCOOL (%) 85,7 - 89,7	88,1 - 96,2	89,5 - 97,7
	TORQUE (Nm) 43 - 45	31 - 33	20 - 21
	VISCOSIDADE(U.A) 18 - 27	3 - 19	0 - 26



# RENDIMENTOS EM ÁLCOOL (%)

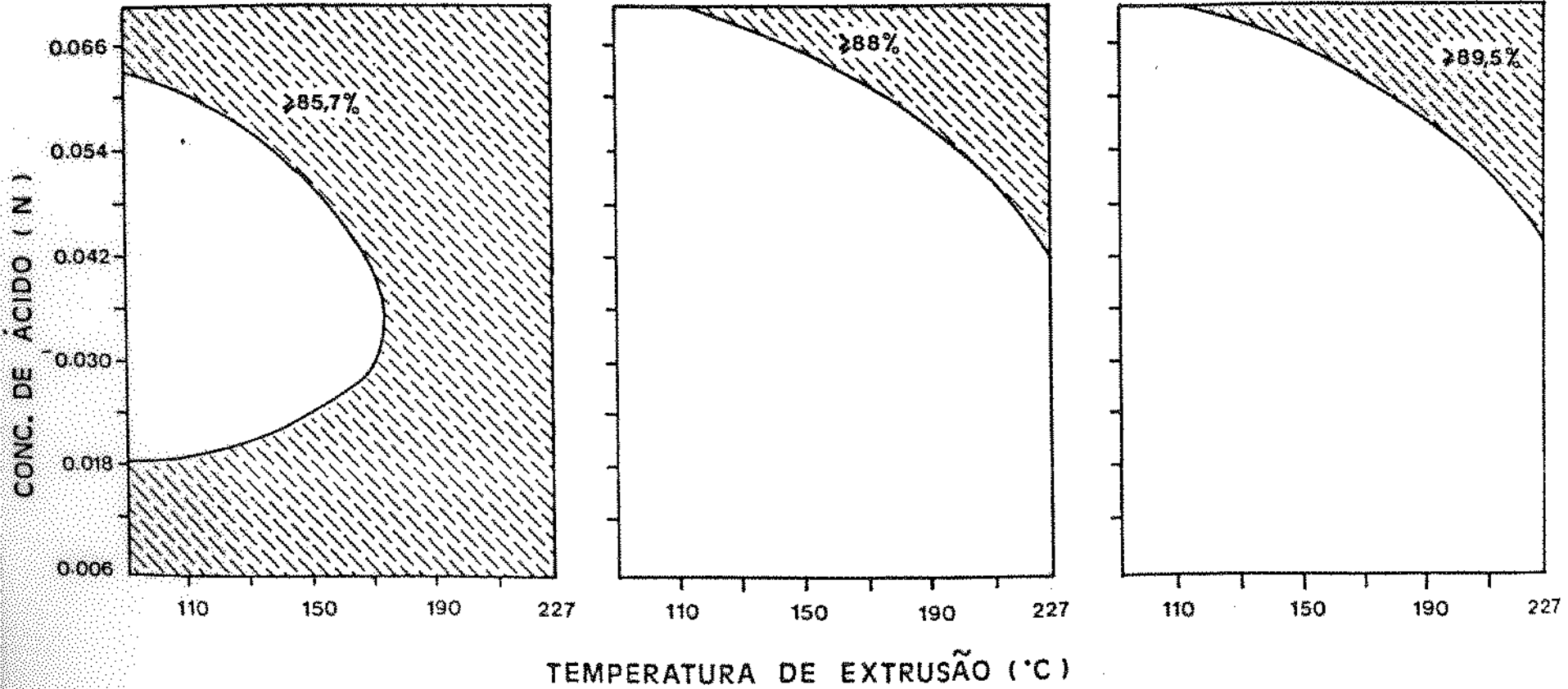
UMIDADE →

16 %

20 %

24 %

C



TORQUE ( Nm )

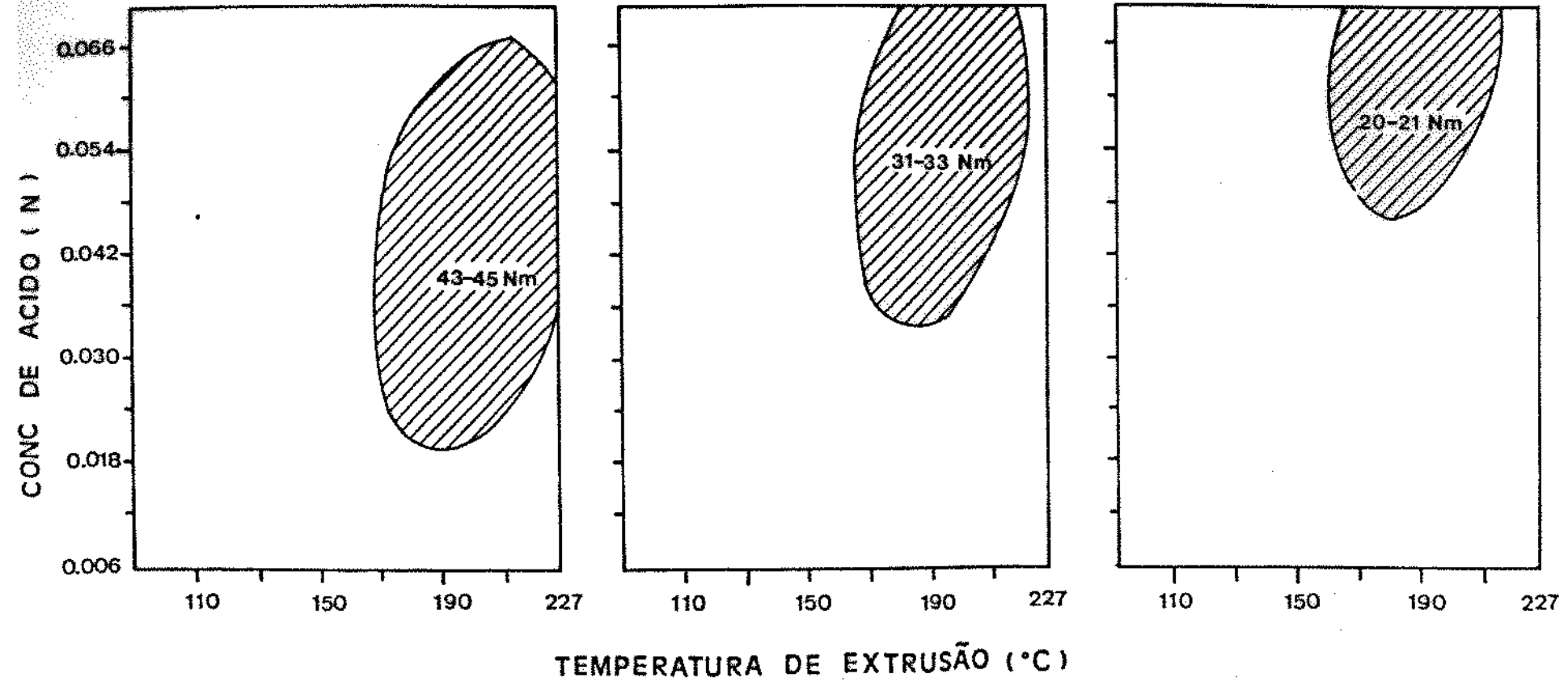
UMIDADE →

16 %

20 %

24 %

**B**



## VISCOSIDADE A FRIO (U.A.)

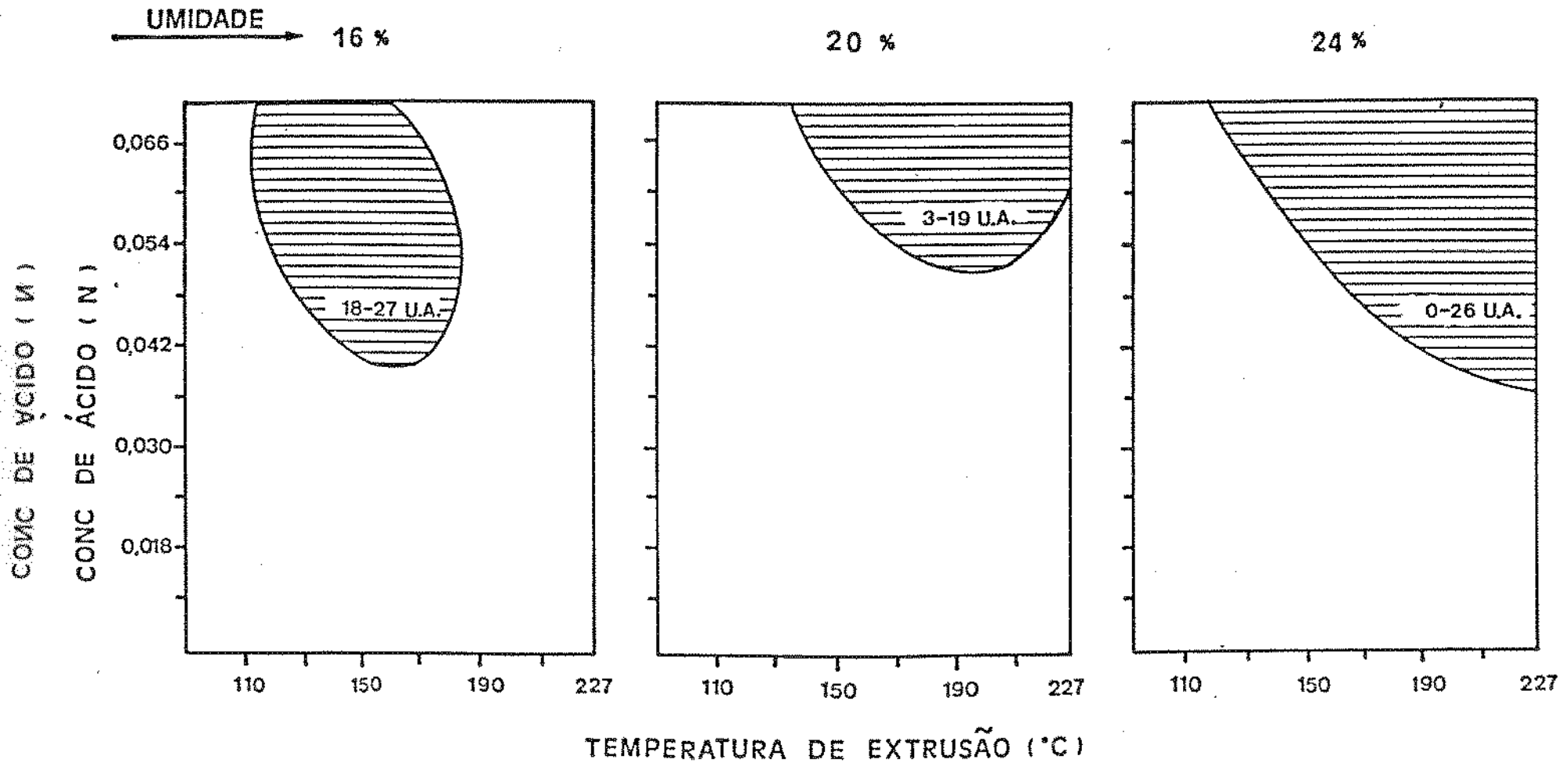
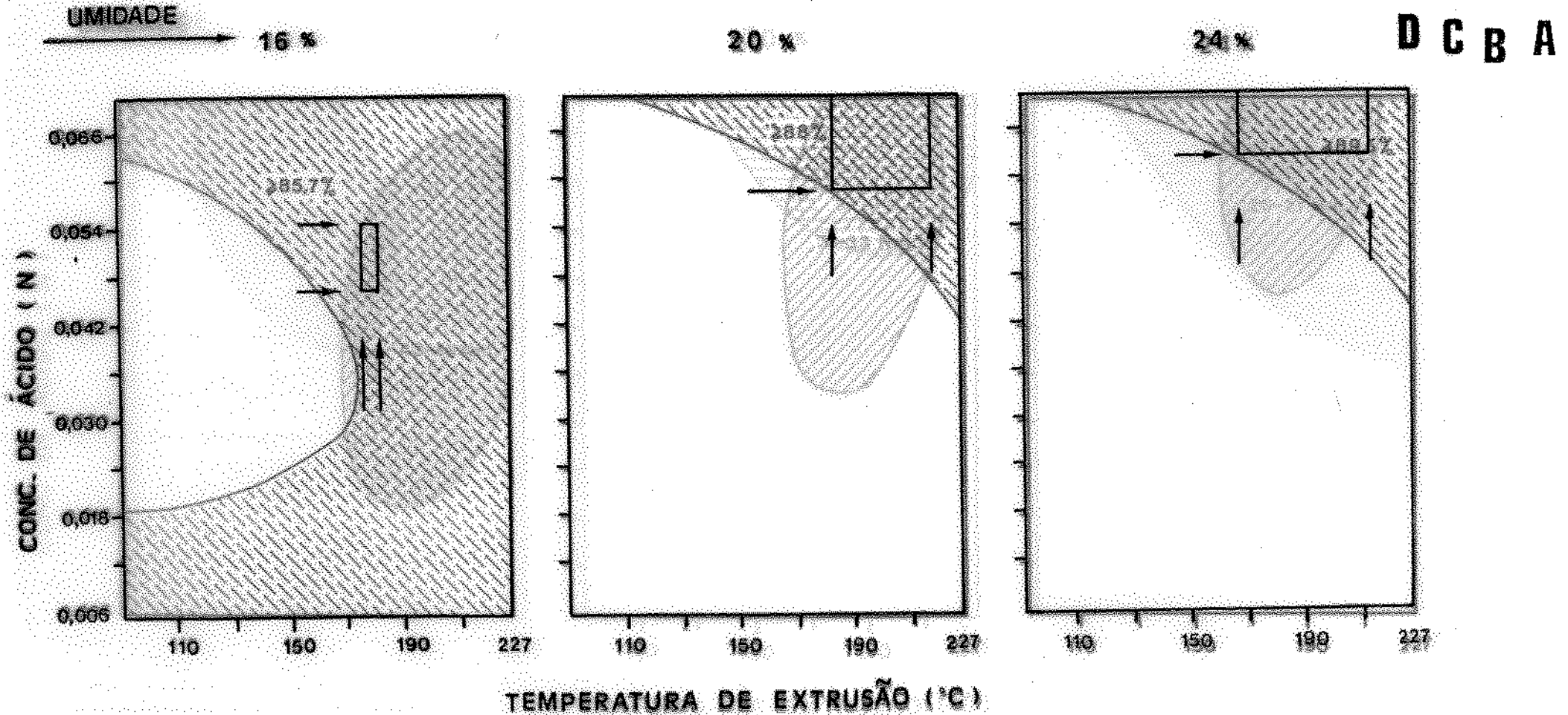


FIGURA 34. Condições de processo de extrusão recomendados: obtenção de maior rendimento em álcool com mínimo consumo de energia sob condição de menor viscosidade da pasta a frio.

RENDIMENTOS EM ÁLCOOL (%)  
 PROCESSO DE EXTRUSÃO RECOMENDADO



ÁREA INDICADA	REND. ALCOOL (%)	85,7 - 89,7	88,1 - 96,2	89,5 - 97,7
	TORQUE (Nm)	43 - 45	31 - 33	20 - 21
	VISCOSIDADE (U.A)	18 - 27	3 - 19	0 - 26

FIGURA 34. Condições de processo de extrusão recomendados: obtenção de maior rendimento em álcool com mínimo consumo de energia sob condição de menor viscosidade da pasta a frio.

96,2 % de rendimento em álcool.

Alternativa 3. A umidade de 24 % , temperatura de 168 - 214°C e concentração de ácido de 0,062-0,074 N, apresentou 0-26 U.A. de viscosidade a frio, 20-21 Nm de torque e 89,5-97,7 % de rendimento em álcool.

Dentro destas alternativas, a última apresentou as melhores condições operacionais, as quais conferem ao produto uma menor viscosidade da pasta, menor torque (corresponde a menor consumo energético) durante a extrusão e maior rendimento em álcool na fermentação.

## V. CONCLUSÃO

1. As propriedades físico-químicas do amido de mandioca extrusado, exceto a viscosidade de pasta a quente, são influenciadas significativamente pelas variáveis estudadas (umidade de matéria-prima, temperatura de extrusão e concentração de ácido).

i. Alta fluidez (baixa viscosidade a 25°C) da pasta de mandioca extrusada é obtida a baixos níveis de umidade, combinado com temperatura de  $\leq 130^{\circ}\text{C}$  ou  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ , sendo atribuído este fenômeno ao alto cisalhamento mecânico. Porém, na presença de ácido, a maior fluidez é obtida com a interação entre alta temperatura, alta concentração de ácido e alto teor de umidade;

ii. O índice de absorção de água do amido de mandioca extrusado aumentou com o aumento de teor de umidade da matéria-prima, e diminuição da temperatura de extrusão enquanto que, o aumento da concentração de ácido resultou inicialmente em aumento desse índice e posterior diminuição, sendo este efeito maior com níveis de umidade baixos;

iii. Baixa umidade e alta temperatura provocaram um alto índice de solubilidade em água e um alto teor de açúcares redutores, devido a atrito mecânico. Já na presença de ácido, a alta concentração do mesmo combinado com uma alta temperatura, provocaram uma maior hidrólise de amido, resultando num aumento de ISA e do teor de açúcares redutores.

iv. As maiores taxas de expansão foram obtidas com baixos

teores de umidade ( < 16 % ) e temperaturas na faixa de 125 a 155°C. Na presença de ácido, a taxa de expansão aumentou até níveis intermediários da concentração de ácido, declinando a seguir com o aumento contínuo da concentração do ácido;

v. As condições de extrusão estudadas são adequadas para uma desintegração completa do grânulo do amido, como indicado pelo termograma de calorimetria de varredura. A degradação completa da estrutura cristalina do amido de mandioca extrusado só pode ser conseguida na presença de alta concentração de ácido (aproximadamente 0,06 N), apresentado pelo difratograma de Raio-X.

2. O torque é influenciado significativamente pela umidade e pela temperatura, diminuindo com aumento de ambas as variáveis, enquanto que a presença de ácido não exerce influência significativa neste.

3. O amido de mandioca extrusado (com ácido ou sem ácido) pode ser utilizado para produção de álcool, processando-se simultaneamente a sacarificação e fermentação, sem necessidade de liquefação prévia com  $\alpha$ -amilase, reduzindo assim o tempo total do processamento, o consumo de energia e insumos (principalmente  $\alpha$ -amilase e água);

4. O uso de ácido no processo de extrusão de amido de mandioca tem influência altamente significativa (  $p = 0,023$  ) no aumento de rendimento em álcool, sendo superior ao obtido pelo amido cozido e liquefeito pelo método convencional;

5. As condições do processo recomendadas para obter-se maior rendimento em álcool (89,5 a 97,7 %), menor torque (20 a 21 Nm) e baixa viscosidade da pasta a frio (0 a 26 U.A.) são: matéria-prima com umidade de 24 %, temperatura de extrusão de 168 a 214°C e concentração de ácido de 0,062 a 0,074 N.



## VI SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. As cinéticas de produção de álcool e degradação do substrato em fermentadores, visando maximização do rendimento e da produtividade, a partir dos resultados obtidos neste trabalho;
2. Otimização do processo global, a nível de escala piloto.

## VII. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ALCANTARA, R. B. O álcool como alternativa. STAB, 5 (5/6): 16-20, 1987.
2. ALMEIDA, H. O programa nacional de álcool : uma proposta ao desafio energético das Américas. Brasil Acucareiro, 96 (3) : 9-13, 1980.
3. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Approved Methods of the AACC. 7 ed. St. Paul, MN, 1969. v.1 and 2.
4. ANDERSON, R. A. ; CONWAY, F. H. & PEPLINSKI, A. I. Gelatinization of corn grits by roll extrusion cooking and steaming. Starch 22 (4) : 130-134, 1970
5. ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL. Rio de Janeiro, Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 1986.
6. BEMILLER, J. N. Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch. In : Whistler, R. J. ; Paschal, E. F. ; Bemiller, J. N. ; Roberts, H. J. eds. Starch: Chemistry and technology, New York, Academic Press, 1965, v.1 Cap. 20, p. 495-520.
7. BEN-GERA, I. ; ROKEY, G. J. & SMITH, O. B. Extrusion cooking of grains for ethanol production. In : Jowitt, R. , ed. Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science Publisher, 1984. p. 95-105.
8. BONOMI, A. & BRANCO, J. R. C. Etanol de mandioca: avaliação técnica-econômica. In : Congresso Brasileiro de Mandioca, 1. Salvador, 25-30 /11, 1979. Anais. Cruz

- das Almas, EMBRAPA - DID/SBM, 1981. v.2, p. 189-209.
9. BOX, G. E. P. & HUNTER, J. S. Multifactor experimental designs for exploring response surfaces, Annals of Mathematical Statistics 28 : 195-242, 1937.
  10. BOX, G. E. P. & WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum condition. Journal Royal Statistics Society, 13 : 1-45, 1951.
  11. CABRERA, J. Extrusion cooking of wheat starch : effects of pH and emulsifiers. Kansas State University, Manhattan, KS. 1978. Master thesis.
  12. CAMARA, G. M. S. ; GODOY, O. P. ; FILHO, J. M. & LIMA, U. A. Mandioca : produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 80 p. (Série extensão agroindustrial, 4).
  13. CHARBONIERE, R. ; DUPRAT, F. & GUILBOT, A. Change in various starch by cooking-extrusion processing II : Physical structure of extruded products. Cereal Science Today 18 : 9, 1973.
  14. CHEFTEL, J. C. Introductions and conclusion. In : Zeuthen et al. eds. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 23-24
  15. CHIANG, B. Y. & JOHNSON, J. A. Gelatinization of starch in extruded products. Cereal Chemistry 54(3) : 436-443, 1977.
  16. CONWAY, H. F. Extrusion-cooking of cereals and soybeans, II. Food Product Development 5(3) : 14-17, 1971

17. CUNHA, M. A. P. Diretrizes da pesquisa em mandioca e fruticultura no Brasil. Cruz das Almas, EMBRAPA, 1984. (Documentos CNPMF, N 13).
18. DAVIDSON, V. J. ; PATON, D. ; DIOSADY, L. L. & RUBIN, L. J. A model for mechanical degradation of wheat starch in a single screw extruder. Journal of Food Science 49(4) : 1153-1156, 1984.
19. DONAVAN, J. W. A study of the baking process by differential scanning calorimetry. Journal of Science and Food Agriculture 28(6) : 571-578, 1977.
20. DONAVAN, M. & PAPE, E. C. Technological aspects of extruded cereals. In : EXTRUSION cooking in food : Cycle C.P.C.I.A. Paris, APRIA, 1977.
21. EL-DASH, A. A. Application and control of thermolastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In : Pomeranz, Y. & Munch, L. eds. Cereals a renewable resource: theory and practice. St. Paul, AACC, 1982. p. 1-52.
22. EL-DASH, A. A. ; GONZALES, R. & CIOL, M. Response surface methodology in the control of thermoplastic extrusion of starch. In : Ronald, J. ed. Extrusion cooking technology, London, Elsevier Applied Science Publishers, 1983. v.2, p. 51-74
23. EZETA, F. N. ; SOUZA, J. S. & MATTOS, P. L. P. A mandioca como matéria-prima na produção de álcool. Cruz das Almas, CNPNF, 1981. 36 p. ( Documentos, 4 ).

24. FABION, J. M. ; HOSNEY, R. C. & SEIB, P. A. Functionality of grain components in extrusion. Cereal Foods World 27 (5) : 212-216, 1982.
25. FAO - PRODUCTION YEARBOOK. Rome, Food and Agriculture Organization, 1987. v. 40.
26. GOMES, M. H. & AGUILERA, J. M. Changes in starch fraction during extrusion-cooking of corn. Journal of Food Science 48(2) : 378-381, 1984.
27. GOMES, M. H. & AGUILERA, J. M. A Physicochemical model for extrusion of corn starch. Journal of Food Science 49(1) : 40-43, 1984.
28. GROSSMANN, M. V. E. Efeito da extrusão termoplástica na gelatinização do amido de mandioca, visando a produção de álcool. Campinas, FEA/UNICAMP, 1986. 124 p. Tese(dout.), Universidade Estadual de Campinas.
29. HAKULIN, S. ; LINKO, Y. Y. ; LINKO, P. ; SEILER, K. & SEIBEL, W. Enzymatic conversion of starch in twin-screw HTST-extruder. Starch 35 (12) : 411-414, 1983.
30. HALL, C. W. Equilibrium moisture content. In : \_\_\_\_\_ ed. Drying farm crops. Michigan, Agriculture Consulting Associates, 1957, cap. 2 , p. 17-47.
31. HARMANN, D. V. & HARPER, J. M. Effect of extruder geometry on torque and flow. Transaction of the ASAE, 16 (6) : 1175-1178, 1973.
32. HARPER, J. M. Extrusion processing of food. Food Technology 32 (7): 67-72, 1978.
33. HARPER, J. M. Food extrusion. CRC Critical Review Food Science & Nutrition 11 (2): 155-215, 1979. 34.

34. HARPER, J. M. Extrusion of foods. Boca Raton, CRC Press. 1981. v.1 and 2.
35. KAMER, J. H. van den & GINKEL, L. van. Rapid determination of crude fiber in cereals. Cereal Chemistry 29 (4) : 239 - 251, 1952.
36. KERVINEN, R. ; LINKO, P. ; SUORTTI, T. & OLKKU, J. Wheat starch extrusion cooking with acid or alkali. In : Zeuthen et al. eds. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 257-261.
37. KIM, J. C. & ROTTIER, W. Modification of aestivum wheat semolina by extrusion. Cereal Foods World 24 (2) : 62-66, 1980.
38. KINGMA, W. G. Starch conversion process. Process Biochemistry 4 : 49-52, 1966.
39. KORN, S. R. Extrusion processing of corn for alcohol production. Colorado State University, Colorado, 1982. 114p., Thesis(master).
40. KORN, S. R. & HARPER, J. M. Extrusion of corn for ethanol fermentation. Biotechnology Letters 4 (7) : 417-422, 1982.
41. LABOUT, J. J. M. Conversion of liquified starch into glucose using a novel glucoamylase system. Starch 35 (5) : 157-161, 1985.
42. LAWTON, B. T. ; HENDERSON, G. A. & DELATKA, E. J. The effects of extruder variables on the gelatinization of corn starch. Canadian Journal Engineering 50 (2) : 168-172, 1972.

43. LIMA, T. B. de S. Significado da usina de Curvelo no Programa Nacional do Alcool. CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, I. Anais. Cruz das Almas, 25-30/nov. ,1979. Salvador, EMBRAPA - DID/SBM, 1981. v. 2, p. 211-239 , (Documentos, 18).
44. LINKO, P. ; COLONNA, P. & MERCIER, C. High-Temperature, Short-Time extrusion cooking. Advance in Cereal Science and Technology 4 : 145-235, 1981. (b)
45. LINKO, P. & LINKO, Y. Y. Bioconversion processes. In : Pomeranz, Y. & Munck, L. eds. Cereals a renewable resource: theory and practice. St. Paul, AACC, 1981. p. 339-357, (a)
46. LINKO, P. ; LINKO, Y. Y. & HAKULIN, S. Continuous extrusion processing of starchy materials for the production of syrups and ethanol. In : Zeuthen, P. eds. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984, p.122-126, (a)
47. LINKO, P. ; LINKO, Y. Y. & OLKKU, J. Extrusion-cooking and bioconversions. In : Jowitt, R. ed. Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 143-157. (b)
48. LINKO, Y. Y. ; VOURIEN, V. ; OLKKU, J. & LINKO, P. The effect of HTST-extrusion on retention of cereal alfa-amylase activity and on enzymatic hydrolysis of barley starch. In : Linko, P. & Larinkari, J., eds. Food processing engineering. London., Elsevier Applied Science Publishers, 1980. v. 2, p. 210-223. ,

49. LORENZ, K. & JOHNSON, J. A. Starch hydrolysis under high temperatures and pressures. Cereal Chemistry 49 (6) : 616-628, 1972.
50. MENEZES, T. J. B. Saccharification of cassava for ethyl alcohol production. Process Biochemistry 13 (9) : 24-26, 1978.
51. MENEZES, T. J. B. Etanol : o combustível do Brasil. São Paulo, Ceres, 1980. 233 p.
52. MENEZES, T. J. B. Matérias-primas alternativas para produção de etanol. In : Congresso Brasileiro de Alcoolquímica, 1. São Paulo, 1981. v.1, p. 271-286.
53. MERCIER, C. Effect of extrusion-cooking on potato starch using a twin screw French extruder. Starch 29 (2) : 48-52, 1977.
54. MERCIER, C. ; CHARBONNIERE, R. & de la GUERIVIERE, J. F. Formation of amilose-lipid complexes twin screw extrusion cooking of manioc starch. Cereal Chemistry 57 (1) : 4-9, 1980.
55. MERCIER, C. ; & FEILLET, P. Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. Cereal Chemistry 52 (3) : 283-297, 1975.
56. MILLAUER, C. ; WIEDMANN, W. M. & STROBEL, E. Extrusion cooking of dairy enriched products and modification of dairy proteins. In : Zeuthen, p. et al. eds. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 137-144.
57. MILLER, R. C. Extrusion cooking of pet foods. Cereal Foods World 30 (5) : 323-327, 1985.



58. MYERS, R. H. Response surface methodology. Boston, Allyn and Bacon, 1971. 246 p.
59. NARA, S. ; MORI, A. & KOMIYA, T. Study on relative cristallinity of moist potato starch. Starch 30 (4) : 111-114, 1978.
60. NELSON, N. A photometric adaptation of the Somogyi-method for determination of glucose. Journal Biological Chemistry 153 : 375-380, 1944.
61. NORMAN, B. E. & LUTZEN, N. W. Process considerations for the production of ethanol from cereals. In : Pomeranz, Y. & Munck, L., eds. Cereals: a renewable resource, theory and practice. St. Paul, AACC, 1981. p. 651-665.
62. OWUSU-ANSAH, J. ; VAN de VOORT, F. R. & STANLEY, D. W. Physicochemical changes in corn starch as a function of extrusion. Cereal Chemistry 60 (4) : 319-324, 1983.
63. PALMER, T. J. Acid and enzyme hydrolysis of starch. In : Birch, G. G.; Green, L. F.; Coulson, C. B., eds. Glucose syrups and related carbohydrates. London, Elsevier Publising Co. ltd., 1970. p. 22-30.
64. PARK, Y. K. & RIVERA, B. C. Alcohol production from various enzyme-converted starches with and without cooking. Biotechnology bioengineering 24 (2) : 495-500, 1982.
65. O PROGRAMA nacional de álcool : uma história de sucesso. STAB 4(6) : 8-11, 1986.
66. QUEIROZ, M. S. ; RODRIGUES, E. G. C. ; ANDRADE, G. R. & SILVA, G. H. Aumento da produção anual de uma usina de cana com a utilização de matéria-prima amilácea. Brasil Açucareiro 100 (6) : 50-61, 1982.

67. REINIKAINEN, P. ; SUORTTI, T. ; OLKKU, J. ; MALKKI, J. & LINKO, P.  
Extrusion cooking in enzymatic liquefaction of wheat  
starch. Starch 38 (8) : 20-26, 1986.
68. ROSENTHAL, F. R. T. ; NAKAMURA, L. M. K. ; GHIOTTI, A. M. T. &  
NAKAMURA, T. Amidos de mandioca. Informativo INT 12  
(21) : 9-26, 1979.
69. ROSSEN, J. L. & MILLER, R. C. Food extrusion. Food Technology  
21 (8) : 46-53, 1973.
70. SILVA, J. G. ; SERRA, G. E. ; MOREIRA, J. R. & GONCALVES, J. C.  
Balanço energético cultural da produção de álcool etí-  
lico de cana-de-açúcar, mandioca e sorgo sacarino- fase  
agrícola e industrial. Brasil Acucareiro 88 (6) : 8-  
21, 1976.
71. SOMOGYI, M. A new reagent for the determination of sugars.  
Journal Biological Chemistry 160 : 61-68, 1945.
72. STEVENS, D. J. & ELTON, G. A. H. Thermal properties of the  
starch water system. Part 1. Measurement of heat of  
gelatinization by differential scanning calorimetry.  
Starch 23 (1) : 8-11, 1971.
73. TEIXEIRA, C. G. Produção de álcool de substâncias amiláceas.  
Boletim do Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de  
Alimentos (1) : 16-27, 1964.
74. UEDA, S. ; ZENIN, C. T. ; MONTEIRO, D. A. & PARK, Y. K.  
Production of ethanol from raw cassava starch by noncon-  
ventional fermentation method. Biotechnology and Bioen-  
gineering, 23 (2) : 291-299, 1981.
75. ULLER, L. A tecnologia anticorrosiva para o álcool combustí-  
vel no Brasil. Informativo INT 17 (33) : 5-11, 1985.

76. ULLER, L. ; BASTOS, S. M. & WANDERLEY, V. G. Aspectos da corrosividade dos materiais e sua prevenção na produção e utilização do álcool. Informativo INT 15 (28) : 5-12, 1982.
77. VAN ZUILICHEM, D. J. ; STOLP, W. & JANSSEN, L. P. B. M. The engineering aspects of single-and twin-screw extrusion-cooking of biopolymers. In : Jowitt, R. ed. Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p. 75-93.
78. WOOTTON, M. & BAUMUNUARACHICHI, A. Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. Starch 31 (8) : 262-264, 1979.

## APÊNDICE A

Quantidade de H<sub>2</sub>O (ml) a ser adicionada em função da umidade final de amido de mandioca<sup>1)</sup>

Umidade final (%)	Quantidade de H <sub>2</sub> O em Amido	
	Inicial (ml)	Final (ml)
14,3	130	140,2
16,0	130	160,0
20,0	130	210,0
24,0	130	265,3
25,7	130	290,6

<sup>1)</sup> Peso e umidade iniciais de amido de mandioca: 970 g e 13,4%, respectivamente.

## APÊNDICE B

A concentração inicial de solução de ácido e a quantidade desta solução a ser adicionada em amido de mandioca<sup>11</sup>

Umidade final (%)	Quantidade solução ácida (ml)	Normalidade (N)	
		Inicial	Final
13,3 <sup>21</sup>	35,5	0,1448	0,040
16,0	30,0	0,1067	0,020
		0,2133	0,040
		0,3200	0,060
20,0	80,0	0,0167	0,006
		0,0525	0,020
		0,1050	0,040
		0,1575	0,060
		0,1933	0,074
24,0	135,5	0,0392	0,020
		0,0784	0,040
		0,1176	0,060
26,7	176,0	0,0695	0,040

<sup>11</sup>Peso e umidade iniciais de amido de mandioca: 970 g e 13,4%, respectivamente.

<sup>21</sup>970 g de amido a 13,4% foi seco primeiramente até atingir a umidade de 10,0% e posteriormente condicionado a 13,3%