ALTERAÇÕES NA FRAÇÃO AMIDO DURANTE O ARMAZENAMENTO DE RAÍZES DE UMA CULTIVAR DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* CRANTZ) DE USO INDUSTRIAL

SILENE BRUDER SILVEIRA SARMENTO

Engenheiro Agrônomo

Orientadora: Dr^a MARÍLIA OETTERER DE ANDRADE

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1989

S246a Sarmiento, Silene Bruder Silveira
Alterações na fração amido durante o armazenamento de raízes de uma cultivar de mandioca (Mannihot esculenta Crantz) de uso industrial. Piracicaba, 1989.
103p. ilustr.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Amido de mandioca 2. Mandioca - Armazenamento 3. Mandioca - Composição 4. Mandioca - Tecnologia I. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 664.23

ALTERAÇÕES NA FRAÇÃO AMIDO DURANTE O ARMAZENAMENTO DE
UMA CULTIVAR DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* CRANTZ) DE
USO INDUSTRIAL

SILENE BRUDER SILVEIRA SARMENTO

Aprovada em 14.02.1989

Comissão julgadora

Prof. ^a Dr. ^a Marília Oetterer de Andrade	ESALQ/USP
Prof. ^a Dr. ^a Marney Pascoli Cereda	FCA/UNESP
Prof. Dr. Joaquim de Oliveira	ESALQ/USP

Prof.^a Dr.^a MARÍLIA OETTERER DE ANDRADE
Orientadora

A meus pais

Júlio e Cenira

A meu esposo

Remilton

A meu filho

Daniel

À minha professora

Marney

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A autora expressa os agradecimentos a Deus, porque "dEle, por meio dEle e para Ele são todas as coisas " e também a todos que contribuíram para realização deste trabalho, em especial:

- . À Prof.^a Dr.^a Marília Oetterer de Andrade do Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ/USP, Piracicaba, pela orientação e incentivo;
- . À Prof.^a Dr.^a Marney Pascoli Cereda do Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários da FCA-UNESP, Botucatu, pelo valioso apoio e incentivo;
- . À Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-UNESP;
- . Ao Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários da FCA-UNESP, Botucatu;
- . À colega de turma Maria Isabel F.V. Gomes do Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários da FCA-UNESP, Botucatu;
- . À Marli Esbizzera Simões e Mara Regina de Oliveira do Laboratório de Química da FEIS-UNESP, Ilha Solteira;
- . Ao Edson Alves Rosa e Francisco Rossi do Laboratório de Tecnologia da FCA-UNESP, Botucatu;

- . À Prof.^a Dr.^a Martha M. Mischán do Departamento de Bioestatística do Instituto de Biociência da UNESP, Botucatu;
- . Ao Polo Computacional da FCA-UNESP, Botucatu;
- . Ao Prof. Dr. Gilvan Wosiacky da Universidade Estadual de Ponta Grossa;
- . Ao Eng^o Químico João de Lima do IAPAR, Londrina;
- . À Glaura M. O. B. de Almeida e Aparecida R.D. da Silva da Biblioteca Central do Campus de Botucatu-UNESP;
- . À Eliana M.G. Sabino da Biblioteca Central da ESALQ-USP , Piracicaba;
- . À CAPES/PICD.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Introdução.....	3
2.2. Deterioração das raízes de mandioca durante o armazenamento.....	5
2.2.1. Causas da deterioração.....	5
2.2.2. Deterioração primária.....	8
2.2.3. Deterioração secundária.....	11
2.2.4. Alterações qualitativas e quantitativas das raízes.....	13
2.3. Amido.....	16
2.3.1. Composição e estrutura do grânulo.....	16
2.3.2. Características tecnológicas do amido relacionadas com sua utilização <u>indus</u> trial.....	20
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1. Material.....	26

3.2. Métodos.....	26
3.2.1. Amostragem.....	26
3.2.2. Armazenamento.....	26
3.2.3. Preparo das amostras para análises....	27
3.2.4. Análises de acompanhamento da deterioração das raízes no armazenamento.....	29
3.2.5. Descrição das metodologias utilizadas.	30
3.2.6. Análise estatísticas.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1. Caracterização da cultivar de mandioca utilizada como matéria-prima.....	37
4.2. Perda de peso das raízes.....	39
4.3. Avaliação visual das alterações nas raízes...	42
4.4. Análises bromatológicas de acompanhamento do grau de deterioração das raízes armazenadas..	48
4.4.1. Umidade.....	48
4.4.2. pH.....	50
4.4.3. Acidez titulável.....	52
4.4.4. Componentes Glicídicos.....	52
4.5. Análises do amido extraído no decorrer do armazenamento das raízes.....	54

4.5.1. Análises químicas.....	54
4.5.2. Propriedades dos grânulos e da pasta...	61
4.6. Considerações gerais.....	87
5. CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Seção transversal da raiz de mandioca.....	5
2. Esquema do preparo das raízes de mandioca para análise.....	28
3. Variação da porcentagem de perda de peso das raízes durante o armazenamento.....	41
4. Corte transversal de raiz com estriamento vascular verde-acinzentado (fase inicial) na polpa...	44
5. Aspecto do estriamento vascular verde acinzentado e marrom, desenvolvido lateralmente à mancha branca seca (descoloração do parênquima) e se estendendo ao longo da raiz de mandioca.....	45
6. Variação do grau de deterioração (escala MOLTALDO) das raízes durante o armazenamento.....	47
7. Variação do pH das raízes durante o armazenamento.....	51
8. Variação do teor de carboidratos solúveis das raízes durante o armazenamento.....	53
9. Lipídeos, proteína e cinza presentes no amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	57

Figura	Página
10. Amido e amilopectina na fração amido extraída durante o armazenamento de raízes de mandioca	59
11. Carboidratos solúveis na fração amido extraída durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	60
12. Fotomicrografia dos grânulos de amido de mandioca (aumento de 125 x) da cultivar Branca de Santa Catarina.....	62
13. Tamanho médio dos grânulos de amido extraídos durante o armazenamento de raízes de mandioca	63
14. Classes de comprimento de grânulos de amido , da menor para a maior (A) e da maior para a menor (B), durante o armazenamento das raízes.	65
15. Classes de largura dos grânulos de amido, da menor para a maior (A) e da maior para a menor (B), durante o armazenamento das raízes....	66
16. Porcentagem de solúveis a 85°C no amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	72
17. Solubilização em dimetilsulfóxido (%) do amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	74

Figura	Página
18. Viscogramas Brabender de pastas a 6% (pH 6,0) de amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	75
19. Transparência dos géis (absorbância a 650 nm) de amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	83
20. Transparência dos géis de amido (a quente) <u>ex</u> traído durante o armazenamento de raízes de <u>man</u> dioca.....	84
21. Transparência dos géis de amido (24 horas após) extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	85
22. Viscoelasticidade dos géis de amido extraído <u>du</u> rante o armazenamento de raízes de mandioca, <u>on</u> de A representa gel a quente e B gel a frio (24 horas após).....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1. Composição química das raízes frescas da cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina utilizada no experimento.....	38
2. Variação da perda de peso e da umidade estimada das raízes de mandioca durante o armazenamento..	39
3. Área transversal afetada e correspondente grau de deterioração das raízes de mandioca armazenadas.....	46
4. Análises bromatológicas de raízes da cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina durante seu armazenamento.....	49
5. Composição química do amido extraído de raízes de mandioca armazenadas (em porcentagem).....	55
6. Tamanho médio dos grânulos de amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	62
7. Classes de comprimento de grânulos de amido extraídos durante o armazenamento das raízes de mandioca.....	64
8. Classes de largura de grânulos de amido extraídos durante o armazenamento das raízes de mandioca..	65
9. Densidade do amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.....	67

Tabela	Página
10. Hidratação e suscetibilidade do amido extraído de raízes de mandioca armazenadas a agentes químicos e enzimáticos.....	70
11. Pontos críticos de viscosidade das pastas de amido extraído de mandioca armazenadas (6%, pH 6,0).....	76
12. Cor, transparência e sinêrese do gel de amido extraído de raízes de mandioca armazenadas....	81

ALTERAÇÕES NA FRAÇÃO AMIDO DURANTE O ARMAZENAMENTO DE RAÍZES
DE UMA CULTIVAR DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* CRANTZ) DE
USO INDUSTRIAL

Autora: SILENE BRUDER SILVEIRA SARMENTO
Orientadora: PROF^a DR^a MARÍLIA OETTERER DE ANDRADE

RESUMO

A raiz de mandioca é matéria-prima caracterizada por sua rápida deterioração pós-colheita. O presente trabalho teve por objetivo esclarecer os efeitos do armazenamento dessas raízes sobre a qualidade da fécula extraída. Para tanto, raízes foram armazenadas por um período de 0 a 6 dias, em sala com temperatura controlada de 20°C e 60% U. R. e, para acentuação dos sintomas, foram efetuadas também amostragens aos 13 e 20 dias. As raízes nesse período foram analisadas quanto às alterações visuais e composição físico-química, e a fécula extraída, quanto às alterações físico-químicas e às propriedades de seus grânulos e pastas.

Nas condições do estudo foi observado que, para muitos dos parâmetros analisados, as variações não foram significativas com o tempo de armazenamento. As raízes acusaram sintomas crescentes de grau de deterioração visível, acompanhados por determinações de perda de peso, umidade e açúcares solúveis. Para algumas avaliações como pH, as tendências foram variáveis, e para outras, como o teor de amido, embora não tenha sido detectada variação significativa, houve diminuição com o tempo. No que diz respeito à qualidade da fração amido extraída das raízes armazenadas, de um modo geral as análises físico-químicas não revelaram teores elevados de impurezas, chegando mesmo a diminuir em certos períodos. A alte

ração mais significativa nas propriedades analisadas dos grânulos foi o aumento de seus valores de tamanho médio. As propriedades da pasta de amido que apresentaram as alterações mais significativas com o tempo de armazenamento caracterizaram-se por modificações nas curvas viscogrâficas, com o estabelecimento de 2 padrões de comportamento que afetaram os valores de viscosidade e as temperaturas nos pontos críticos do viscograma; apresentaram ainda leves alterações na cor e aumento de opacidade e de viscoelasticidade das pastas.

De um modo geral pode-se dizer que a cultivar Branca de Santa Catarina, nas condições do estudo, apresentou-se resistente ao armazenamento, e a fécula extraída das mesmas, não exibiu durante todo o período analisado, alterações que comprometessem as exigências dos padrões nacionais e internacionais. Entretanto, a necessidade de se manter a uniformidade de lotes de fécula é suficiente para restringir o tempo de armazenamento.

STARCH FRACTION ALTERATIONS DURING ROOTS STORAGE OF AN INDUSTRIAL CASSAVA (*Manihot esculenta* CRANTZ) CULTIVAR

Author: SILENE BRUDER SILVEIRA SARMENTO

Adviser: PROF^a DR^a MARÍLIA OETTERER DE ANDRADE

SUMMARY

Cassava root is a raw material which is characterized by its fast post-harvest deterioration. The present work had the objective of explain the roots storage effects on the starch quality extracted from them. Thus, the roots were kept during a period of zero to 6 days, in a room with controled temperature of 20⁰C and relative umidity of 60%, and to increase the symptoms, it was also taken samples at the 13th and 20th days. In this period, the roots visual alterations and physico-chemical composition were analysed. The starch physico-chemical alterations as granules and pastes properties were also analysed.

It was found that, in the conditions of this study, many of the analysed parameters, showed variations which were not significatives within the storage time. The roots accused crescent symptoms of visible grade of deterioration that were accompanied by lost of weight, umidity and soluble sugars content. Other parameters such as pH, showed variable behaviour and in the root starch content, it was not detected significative variation in the studied period, although it had suggested slight decrease with the time. In respect to starch fraction extracted from storage roots in a general way, the physico-chemical analyses did not reveal high impurities content and, sometimes, it showed a decrease. The most significative alteration in the analysed granule properties

was the increase of their mean size values. The main starch fraction alterations were those occurred in paste starches, which were characterized by viscographics curves alterations, being established two behaviour patterns, that affected the viscograms critical points values and temperatures. They showed also little color alterations and slight increase in pastes opacities and viscoelasticities.

In conclusion it can be said that the cultivar Branca de Santa Catarina, in the study conditions, showed to be resistant to storage, and it's extracted starch, even considering all the analysed storage period, did not exhibit alterations that compromised the nacional and internacional patterns requirements. However, the necessity for the maintenance of starch lots uniformity is sufficient to restrict the storage time of the roots.

1. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) apresenta raízes subterrâneas tuberosas constituídas principalmente de carboidratos. Tais raízes constituem o alimento básico para milhões de pessoas em muitos países tropicais, sendo utilizadas no Brasil sob a forma direta, tanto "in natura" como processadas em fécula ou polvilho doce, fécula fermentada ou polvilho azedo, farinha, farinha de raspas, tapioca e outros. Sob a forma indireta é utilizada como ração animal.

O amido é a principal fonte de carboidratos na dieta humana, além de constituir matéria-prima, juntamente com seus derivados, para numerosas indústrias. Naquelas de produtos alimentícios, atuam como espessante, estabilizante, ligante ou material para recheio; na indústria têxtil, como material para engomagem, estamperia, acabamento e lavanderia; na indústria de papel para dar corpo e acabamento; na de produtos farmacêuticos como diluente; na floculação de minerais e "lama" de perfuração de poços de petróleo; como ingredientes em adesivos e abrasivos e outros.

A fécula de mandioca é extraída dos tubérculos mediante as etapas de lavagem e descascamento das raízes, ralação, peneiragem do "leite" de amido, purificação do amido e secagem. As indústrias produtoras de fécula encontram-se disseminadas pelo Brasil, sendo classificadas como de processamento rústico, pequenas e médias indústrias e grandes indústrias. Estas últimas, até 1988, são em pequeno número (menos de 10), altamente tecnificadas e geralmente, produtoras dos ami

dos exportáveis e modificados, estando concentradas na região centro-sul do país. A fécula, entretanto, de um modo geral, apresenta-se no mercado como um produto de preço variável, em geral caro e sem uniformidade (características de qualidade e pureza), devido a variados fatores. Dentre esses, a literatura e os próprios industriais consideram que o tempo de espera das raízes desde sua colheita até o início do processamento, é um dos que refletirão diretamente na qualidade do amido e na rentabilidade econômica do processo de extração.

A mandioca após a colheita deteriora-se em curto intervalo de tempo. As informações obtidas em feculárias são que raízes armazenadas por mais de 90 horas sob condições ambientes, sofrem alterações que interferem no processamento da fécula. Entretanto, a literatura científica concernente ao efeito da estocagem das raízes de mandioca sobre os aspectos quanti e qualitativos de suas féculas é rara e descontinuada ao longo do tempo. Por outro lado, as indústrias nem sempre preocupam-se em procurar meios para garantir rendimento e enquadrar seus produtos dentro das normas de qualidade existentes, a fim de conservar mercados ou conquistar outros novos (tanto internos como externos).

A presente pesquisa teve por objetivo esclarecer os efeitos do armazenamento sobre a qualidade da fécula, na tentativa de se definir o limite para utilização da matéria-prima em função de seu armazenamento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Introdução

A mandioca ocupa lugar de importância entre as culturas nas áreas tropicais do globo, entretanto, dentre estas, é uma das mais perecíveis em seu período pós-colheita.

Publicações antigas já registravam o fato das raízes de mandioca deteriorarem-se rapidamente (BAYBAY, 1922; BECK, 1951 e SUBRAMANYAM & MATHUR, 1956), embora não fornecessem indicações da natureza ou dos sintomas dos processos deteriorativos envolvidos. Posteriormente INGRAM & HUMPHRIES (1972) revisaram os trabalhos sobre armazenamento de mandioca publicados até a época e desde então, a literatura tem demonstrado que têm-se obtido importantes avanços no que diz respeito aos conhecimentos científicos desse processo, tal como citado no trabalho de revisão de RICKARD & COURSEY (1981).

O período de vida útil da mandioca é variável, sendo citados como exemplo 1 dia (OKE, 1968 e DANTAS & CUNHA, 1981), 2 a 4 dias (WHEATLEY & GÓMEZ, 1985), 2 a 5 dias (BOOTH, 1974) e 2 a 7 dias (BOOTH, 1976). Essa curta vida de armazenamento da mandioca tem sido a maior restrição ao uso da cultura para propósitos industriais (RICKARD & GAHAN, 1983 e WHEATLEY et alii, 1982). Em pequenas indústrias, frequentemente a mandioca é deixada no solo até que seja necessário e, uma vez colhidas, as raízes são processadas imediatamente sob alguma forma de produto desidratado. Em indústrias maiores, tentativas visando aumentar a escala de produção de produtos de mandioca têm sido realizadas, porém a dificuldade

em se manter estoques de raízes frescas até por poucos dias tem sido o maior fator inibidor de tal desenvolvimento (BOOTH, 1977). Na fabricação de amido destinado a exportação, a exigência na qualidade é tão rígida que para alcançá-la não seria indicado armazenar e sim utilizar raízes frescas de 1 dia ou com no máximo 3 dias após a colheita (SCHOLZ, 1972).

Muitas variedades podem ser utilizadas na indústria de processamento de mandioca. Dentre estas a Branca de Santa Catarina é cultivada no Estado de São Paulo como padrão industrial (CÂMARA et alii, s.d. e ROSENTHAL, 1976) e é também, de modo geral, bastante difundida (VITTI, 1965/66). A variedade apresenta, de acordo com CÂMARA et alii (s.d.), raízes alongadas, cilíndricas e não muito grossas, sendo a coloração da película igual a das hastes e a casca e polpa, de coloração branca; caracteriza-se também por apresentar elevado teor de ácido cianídrico.

Para melhor entendimento da descrição dos sintomas de deterioração das raízes, é necessário primeiro conhecer sua anatomia.

A parte mais importante de uma raiz de mandioca é a polpa ou parênquima, basicamente constituída de vasos xilemáticos distribuídos em forma de estrias e na qual se concentra o amido de raízes. No centro da raiz encontram-se os vasos xilógenos e fibras enquanto que, na periferia da raiz localiza-se a casca ou córtex, constituída de camadas superpostas de tecidos, fibras esclerenquimatosas, vasos com látex e câmbio (WHEATLEY et alii, 1982).

Figura 1. Seção transversal da raiz de mandioca.

2.2. Deterioração das raízes de mandioca durante o armazenamento

2.2.1. Causas da deterioração

Após a colheita, nos produtos vegetais continuam os processos metabólicos como respiração, transpiração, transformações químicas e distúrbios fisiológicos. Podem ocorrer também doenças causadas por vários agentes patogênicos (ROCHA & SPAGNOL, s.d.). Diversas hipóteses tentam explicar a perecibilidade das raízes de mandioca. Alguns autores acreditam que as raízes de mandioca percam a vitalidade assim que separadas da planta por não exibirem função de propagação, e para esses autores esta é a causa da mandioca apresentar a pior qualidade de armazenamento entre as culturas de raízes, além de uma extrema suscetibilidade às doenças

(BAYBAY, 1922; COURSEY & BOOTH, 1977 e PASSAM & NOON, 1977). Já BOOTH (1974) atribui as perdas pós-colheita de mandioca a danos fisiológicos, físicos e patológicos ou às combinações entre eles.

Os danos de origem fisiológica são devidos às perdas respiratórias endógenas naturais e perdas de água por transpiração ou murcha (BOOTH, 1974). Segundo este mesmo autor, na literatura existem dados sobre perda de peso durante o armazenamento, naturalmente aceitos como decorrentes da perda de água. Dados relativos à magnitude dessas perdas respiratórias são escassos.

As perdas devidas a fatores físicos são decorrentes de danos mecânicos e de temperaturas extremas, sejam elas altas ou baixas. Os danos mecânicos ocorrem nas operações de pré-colheita, durante a colheita propriamente dita e nas operações de manuseio tais como encaixotamento, embalagem e transporte (BOOTH, 1974). A suscetibilidade aos danos mecânicos nessas operações é muito maior nas áreas distais e proximais das raízes e naquelas variedades onde a aderência da casca ao parênquima é menor, estando mais sujeitas a sofrerem ferimentos e esfoliações (WHEATLEY et alii, 1982). Estes danos causam aumento na disponibilidade de oxigênio ao tecido uma vez que nas raízes de mandioca a periderme pode ser a principal barreira à difusão desse gás (MARRIOTT et alii, 1978). De acordo com RICKARD (1985) a resposta a ferimentos em raízes de mandioca é similar àsquelas observadas em órgãos de armazenamento de outras plantas.

A intensidade das transformações metabólicas das raízes depende da temperatura, da umidade relativa e da composição da atmosfera ambiente onde são armazenadas. Geralmente, todos os processos bioquímicos de deterioração são freados em maior ou menor grau a temperaturas mais baixas, existindo um ótimo de temperatura para cada produto vegetal (CZYHRINCIW & JAFFÉ, 1951). Esses autores observaram que a

temperatura de armazenamento de mandioca a 3° C foi melhor que a 12 ou 25° C. As raízes de mandioca com danos mecânicos quando em ambiente de baixa umidade (65-80%) deterioram - se mais rapidamente que as mantidas em ambiente saturado de umidade, onde a taxa respiratória é muito menor (WHEATLEY et alii, 1982). O fato das raízes deteriorarem-se mais rapidamente sob condições de baixa umidade faz supor que o "stress" por água seja um pré-requisito para a iniciação da descoloração vascular subsequente a ferimentos (MARRIOTT et alii, 1978). As respostas à ferimentos ocorridas nas raízes mantidas sob armazenamento em baixa umidade não permanecem localizadas na superfície, mas disseminam-se através da mesma, causando uma descoloração do tecido vascular e parênquima de armazenamento, enquanto que sob alta umidade mostram uma resposta mais típica com produção localizada de fenóis e formação de periderme (RICKARD, 1984 e 1985). A faixa de umidade relativa compreendida entre 80-85% é a mais eficiente para evitar a deterioração fisiológica no armazenamento de raízes de mandioca (RICKARD & COURSEY, 1981).

Os danos físicos e fisiológicos frequentemente predispõem o material ao ataque de microrganismos (BOOTH, 1974), considerados como a terceira causa provável de deterioração de raízes da mandioca. As condições de armazenamento (temperatura, umidade relativa e atmosfera ambiente) e também a composição química do produto influenciam o desenvolvimento de microrganismos (EIROA, 1977).

Atualmente é aceito, de modo generalizado, o estabelecido por BOOTH (1976) acerca do processo deteriorativo de raízes de mandioca. Segundo esse autor, as raízes são afetadas por dois tipos de deterioração, o primeiro denominado descoloração interna ou deterioração primária ou ainda de deterioração fisiológica (DF) sendo normalmente a causa inicial da perda de aceitabilidade da raiz, tanto para consumo humano como para propósitos industriais, e o segundo, podridão

microbiana ou deterioração secundária ou deterioração microbiana(DM).De acordo com ZADA & BECALLI(1985)a primária se manifesta a partir do 2º ou 3º dia e a secundária a partir do 5º dia até o 9º dia de armazenamento,sendo observada com nitidez aos 13 dias.

Diversos fatos observados pelos autores, NOON & BOOTH(1977),PASSAM & NOON(1977)e CARVALHO et alii (1983a) permitiram a confirmação da hipótese de que os microrganismos não são os responsáveis pelo desenvolvimento dos sintomas iniciais de descoloração,entretanto,para BOOTH(1976), ocasionalmente a podridão de origem patogênica pode ser a causa inicial de perda.

2.2.2. Deterioração Primária

AVERRE(1967)usou o termo estriamento ou descoloração vascular para descrever as linhas de coloração azul escura dos feixes vasculares de raízes de mandioca armazenadas.Normalmente iniciam-se nas superfícies de corte ou ferimentos e progridem em poucos dias por todo o comprimento das raízes,ocorrendo mais comumente na periferia das mesmas. De acordo com BOOTH(1976)o padrão e a distribuição desta descoloração variam entre cultivares e raízes.

O desenvolvimento a partir do estágio inicial de leve estriamento azulado,tornando-se gradualmente mais acentuado e finalmente marrom ou preto ao término de um período de 7 dias foi ilustrado a cores por MONTALDO(1973).O material pigmentado no xilema de mandioca aparece inicialmente azul e torna-se marrom com o tempo, embora em seções de tecido,apareça na coloração marrom (RICKARD et alii, 1989). Essa diferença de coloração é suposta como sendo decorrente da polimerização/condensação dos fenóis constituintes (RICKARD & GAHAN, 1983).

Em superfícies de ferimento de raízes armazenadas sob baixa umidade foi observada a ocorrência de uma camada branca seca(descoloração do parênquima)e lateralmente a

esta, uma faixa fina de coloração marrom escura ou esverdeada (estriamento vascular), sendo notado também que a descoloração se desenvolve posterior ou simultaneamente ao estriamento (RICKARD, 1985).

OKE(1968) esclarece a natureza química das estrias arroxeadas, que desenvolvendo-se da periferia para o centro das raízes durante o armazenamento, são originadas de compostos fenólicos, tais como a leucoantocianina e leucodelfi ina, que encontram-se localizadas principalmente no côrtex. Estas substâncias são inicialmente incolores, porém tornam-se arroxeadas sob condições alcalinas, reação que tem origem em lesões internas e que tornam aquela parte da raiz mais suscetível à oxidação e deterioração. Também para WHEATLEY & GÓMEZ(1985) e KATO & SOUZA(1987) a complexa deterioração fisiológica na qual se desenvolve a descoloração do tecido da raiz de mandioca é de origem fenólica.

DRUMOND(1953) demonstrou que as estrias negras em raízes de mandioca armazenadas eram causadas pelo escurecimento da parede celular dos vasos xilemáticos e pela formação de oclusões negras no interior dos mesmos. Esse escurecimento se espalhava pelos tecidos vizinhos do parênquima, onde tiveram lugar inclusive alterações na estrutura dos grânulos de amido. RICKARD & GAHAN(1983) observaram também oclusões incolores em um número limitado de vasos xilemáticos de raízes de mandioca recentemente colhidas, porém estas aumentaram de frequência em raízes injuriadas, especialmente quando armazenadas sob baixa umidade.

Embora a natureza bioquímica da deterioração primária não tenha sido completamente elucidada, estudos sobre a natureza enzimática da mesma têm sido desenvolvidos. Assim, de acordo com PACHECO(1952) a pequena resistência ao armazenamento apresentada pelas raízes de mandioca, independentemente da variedade, deve-se, possivelmente, ao fato das enzimas existentes no suco tornarem-se muito ativas logo após a colheita. Posteriormente, diversos autores também atribuíram os

primeiros sintomas de deterioração (estriamento vascular) à ação enzimática endógena (NORMANHA & PEREIRA, 1963 e AVERRE, 1967). Mais recentemente, autores como WHEATLEY et alii (1982), afirmaram que a deterioração decorre primordialmente de processo enzimático relacionado com o metabolismo dos componentes da raiz.

As enzimas têm estado implicadas em numerosos processos fisiológicos e em desordens nos sistemas vegetais. É fato conhecido que a exposição ao ar de uma superfície cortada de alguns produtos vegetais ocasiona um rápido escurecimento devido à oxidação enzimática dos fenóis em ortoquinonas que, por sua vez, polimerizam-se para formar pigmentos pardos, sendo a polifenoxidase a enzima que catalisa esta oxidação (RICHARDSON, 1985). Estudos realizados por PLUMBLEY et alii (1981) e RICKARD (1985) em raízes de mandioca armazenadas, têm mostrado haver correlação entre a enzima polifenoloxidase e o aparecimento de depósitos coloridos nos vasos xilemáticos e no parênquima de armazenamento, porém, autores como WANG et alii (1983) e CARVALHO et alii (1983b) não observaram esta correlação.

Outras enzimas parecem estar relacionadas com o processo de deterioração das raízes de mandioca como a catalase (CZYHRINCIW & JAFFÉ, 1951) e a peroxidase (PLUMBLEY et alii, 1981). Enzimas degradadoras de polissacarídeos estudadas por PADMAJA et alii (1982) mostraram aumento inicial de atividade durante o armazenamento, atingindo um máximo entre o 4º e o 6º dia.

Dentre os fatores que afetam a suscetibilidade das raízes de mandioca à deterioração fisiológica estão as diferenças varietais e as condições edafoclimáticas (WHEATLEY et alii, 1982).

A descoloração vascular pós-colheita das raízes é comum à maioria dos genótipos de mandioca (MARRIOTT et alii, 1979) porém, as cultivares diferem em sua perecibilidade, não só no tempo para seu início, mas também na taxa

com que progride (BOOTH, 1976). Nesse sentido MONTALDO(1973), trabalhando com diversas variedades de mandioca observou que 13 delas apresentaram os primeiros sintomas de estriamento após 1 dia de armazenamento à temperatura ambiente, 38 após 2 dias e 51 após 3 dias; 2 variedades resistiram até o sétimo dia e 1 não mostrou descoloração após 11 dias. Existem ainda variações entre raízes de uma mesma variedade, o que pode ser parcialmente explicado pelas diferenças na severidade dos danos mecânicos nas mesmas (BOOTH, 1976). Foi observado também que raízes pequenas tendem a apresentar maior porcentagem de perda de peso que raízes maiores(MONTALDO,1973).

Deve ser considerado ainda que uma cultivar ou variedade pode ser considerada suscetível ou resistente à deterioração em um determinado lugar, porém seu comportamento pode variar no transcurso do ano, possivelmente como consequência das alterações das condições climáticas (WHEATLEY et alii, 1982).

2.2.3. Deterioração Secundária

Grande número de microrganismos têm sido identificados em lesões da mandioca por vários pesquisadores, sob diferentes condições. A maioria são bactérias ou fungos (BOOTH, 1976) e em menor extensão vírus (BOOTH, 1974). Os principais microrganismos associados com a deterioração das raízes armazenadas são espécies de *Rhizopus*, *Penicillium* e *Aspergillus*; de importância secundária estão espécies de *Fusarium*, *Botryodiplodia*, *Bacillus*, leveduras e outros (INGRAM & HUMPHRIES, 1972). Fungos pertencentes aos gêneros *Verticillium*, *Fusarium*, *Aspergillus* e *Phytophthora* foram observados por CARVALHO et alii (1982a) ocorrendo associados à DM a partir do oitavo dia após a colheita.

As perdas por ação de microrganismos podem, em geral, ser divididas naquelas que reduzem a qualidade pela redução da quantida

de do produto, resultante da rápida e extensa destruição dos tecidos infestados e naquelas que, tornam o produto menos atraente através de doenças superficiais ou manchas (BOOTH, 1974).

A podridão dos tubérculos pode ser seca, causada por *Rhizopus sp* sob condições aeróbicas e mole, causada por *Bacillus sp* sob condições anaeróbicas de armazenamento (MAJUMDER, 1955). Inoculações de culturas puras desses microrganismos realizadas pelo autor mostraram que a deterioração bacteriana estava associada ao rápido desenvolvimento de acidez sob condições anaeróbicas, enquanto que, em condições aeróbicas, a podridão fúngica causou descoloração e um ligeiro aumento na acidez.

As infecções estão sempre concentradas em áreas danificadas (MAJUMDER et alii, 1956). Os sintomas de podridão mole geralmente iniciam-se em ferimentos, especialmente na cicatriz no ponto de inserção do tubérculo no caule e espalham-se gradualmente a outras partes do mesmo (EKUNDAYO & DANIEL, 1973). Esses autores observaram também que, quando o tubérculo infectado é cortado, as células corticais são vistas como uma polpa úmida de coloração marrom escura, com manchas verdes, cinzas e amarelas, dependendo do tipo de patógeno no causador da podridão. Em tubérculos com podridão avançada, todos os tecidos internos, exceto o elemento vascular central, tornam-se uma pasta aquosa, porém a camada suberosa mais externa permanece intacta.

PADMAJA et alii (1982) sugerem que certos microrganismos no interior de tubérculos infectados possam elaborar enzimas que, por sua vez, degradam os polissacarídeos presentes tornando disponíveis açúcares livres para posterior crescimento e multiplicação de organismos. O fato de tubérculos frescos também possuírem atividades dessas enzimas leva à possibilidade de que a degradação do tecido durante o armazenamento da mandioca seja devido à ação combinada de enzimas de hospedeiros tanto quanto das extra-celulares.

No início da DM pode ocorrer um estriado vascular semelhante ao observado na DF, sendo diferenciado apenas porque na primeira, as estrias aparecem ao redor da região infeccionada e não se distribuem na forma de anel (KATO & SOUZA, 1987).

2.2.4. Alterações qualitativas e quantitativas das raízes

A perecibilidade da raiz de mandioca é tal que ROSENTHAL et alii (1976) chegam a afirmar que o processo de fabricação de fécula inicia-se com o transporte da raiz, quando é geralmente aceito que o processo tecnológico inicia-se após o armazenamento. É, portanto, imprescindível que a industrialização das raízes de mandioca seja efetuada o mais rapidamente possível após a colheita para se evitar o processo de deterioração. Segundo DANTAS & CUNHA (1981) esse período não deve exceder a 24 horas.

A excessiva demora em industrializar as raízes de mandioca tem grande influência na aparência da fécula, principalmente na cor (PACHECO, 1949). Com a finalidade de verificar as alterações qualitativas e quantitativas da fécula durante o armazenamento das raízes, PACHECO (1952 e 1954) desenvolveu alguns ensaios com cultivares procedentes de diferentes locais e épocas. Foi analisado o amido extraído de raízes recém colhidas e de armazenadas por 24, 48 e 72 horas, sob condições de campo (temperatura ambiente), observando-se que o armazenamento produziu amido progressivamente pior, principalmente em relação à coloração (tonalidades indesejáveis, mais notavelmente após a gelatinização) e tipo de sedimentação (mais imperfeita e vagarosa). As curvas de viscosidade dos lotes armazenados mostraram-se progressivamente modificadas, porém não necessariamente para a pior; tendo em vista, porém, a uniformidade, tais variações são indesejáveis. Foi grande a variação observada na intensidade dos parâmetros ob

tidos durante a armazenagem e pareceu estar relacionada com as condições de temperatura e umidade ambiente. Para o autor parece haver ainda uma correlação entre temperatura e teor de amido; possivelmente sob temperaturas mais elevadas, as perdas sejam mais intensas. Os resultados obtidos neste ensaio demonstraram que não é aconselhável prolongar o armazenamento por mais de 24 horas em temperatura ambiente quando se tratar de raízes destinadas à indústria, não pelo teor de amido, mas pelas variações na qualidade deste. O autor ressaltou ainda que as alterações de qualidade foram verificadas antes do aparecimento de qualquer indício visível de deterioração.

As raízes amolecem durante o armazenamento, o que pode decorrer, em parte, das alterações nos teores de amido e umidade das raízes, mas pode também ser reflexo de alterações na qualidade do amido (BOOTH et alii, 1976). Alterações nas propriedades do amido, tais como densidade e diâmetro do grânulo, capacidade de absorver água e substâncias absorvidas no interior do grânulo ocorrem durante a cura e armazenamento de outras raízes como a batata-doce (BARHAM & WAGONER, 1946).

CZYHRINCIW & JAFFÉ (1951) estudando diversas culturas de raízes armazenadas sob diferentes temperaturas, observaram que as maiores perdas ocorreram durante a primeira semana. As culturas de um modo geral, não apresentaram alterações apreciáveis de pH e acidez. Para os autores, sob o ponto de vista prático, o valor mais importante foi a perda de peso total, ou seja, perda de peso por evaporação, respiração, seguida pela perda por podridão.

Os resultados obtidos por BOOTH et alii (1976) com armazenamento de raízes de mandioca em caixas e empilhadas no campo mostraram que o teor de açúcares totais das raízes duplicou ou triplicou durante a 1.^a ou 2.^a semana e o teor de amido diminuiu acentuadamente durante a 1.^a semana de armazenamento. Os autores notaram também

que entre a 2ª e 4ª semana ocorreram aumento da fração extrato etéreo, decréscimo não muito acentuado do teor de nitrogênio e alteração não apreciável dos teores de fibra bruta e cinza. Observações mais frequentes em raízes armazenadas sob as mesmas condições e também em temperatura ambiente de laboratório, mostraram que alterações metabólicas ocorreram durante os primeiros 2 a 4 dias. Durante um período de 10 dias ocorreu declínio lento do teor de amido e aumento no teor de açúcares redutores em todos os sistemas ou processos de armazenamento, porém, sob condições ambientes o teor de amido decresceu mais rapidamente.

Ao correlacionar o grau de DF e teores de umidade, amido, açúcares redutores, não redutores e totais aos 0,2,4,6 e 8 dias de armazenamento de raízes de diversas cultivares de mandioca, CARVALHO et alii (1983b) observaram que o grau de DF aumentou com a diminuição nos teores de umidade das raízes e que os padrões de mudanças nos carboidratos (amido e açúcares) durante o armazenamento apresentaram-se variáveis de acordo com a cultivar. Relacionando agora esses constituintes com o grau de DM, CHALFOUN et alii (1983) observaram uma correlação positiva significativa somente para o decréscimo no teor de açúcares não redutores nas cultivares mais suscetíveis à DM, indicando uma possível utilização dos mesmos como substrato pelos microrganismos.

FERREIRA (1986) observou durante um período de armazenamento de 4 dias, sob condições ambientais, um aumento da DF, porcentagem de perda de peso, teor de açúcares redutores, pH, atividade diastática e um decréscimo no teor de acidez titulável das raízes de mandioca. Os teores de amilose e as características do amido, formato e aparência não mostraram variação nesse período.

2.3. Amido

2.3.1. Composição e estrutura do grânulo

O amido é um polissacarídeo vegetal que fisiologicamente, atua como substância de reserva análoga ao glicogênio animal (CHEFTEL & CHEFTEL, 1976).

Considerando-se que as raízes de mandioca apresentam teores de fécula na matéria seca em torno de 90% e baixos teores de substâncias acompanhantes, tais como proteínas, fibras e lipídeos, a extração do amido nesta cultura torna-se mais fácil do que em outras matérias-primas como os cereais, por exemplo (VILELA & FERREIRA, 1987). Mesmo no amido extraído e purificado essas substâncias ocorrem em pequenas quantidades, podendo influenciar as propriedades dos grânulos (CIACCO & CRUZ, 1982).

Quimicamente o bloco básico do amido contém 6 átomos de carbono, que formam um anel de piranose de 6 membros, que é chamado α -D-glucose. Mediante condensação enzimática, uma molécula de água é dividida entre 2 moléculas de glucose para formar uma ligação. Essa ligação se faz predominantemente entre os carbonos 1 e 4, mas ocasionalmente entre o 1 e 6 (SMITH, 1984). Quando predominantemente desenvolve-se acoplamento 1,4, um polímero de cadeia linear é formado, denominando-se amilose. Quando a condensação enzimática desenvolve-se em unidades de glicose entre os carbonos 1 e 4 predominantemente e entre o 1 e 6 ocasionalmente, resulta em um efeito de ramificação, ocorrendo a formação de uma molécula chamada amilopectina (SMITH, 1984). Supõem-se a existência na molécula de amilose de outras ligações além da α , 1-4 (LAZLO et alii, 1986 e COULTATE, 1984), ramificações estas evidenciadas em amilose de alto peso molecular (CIACCO & CRUZ, 1982).

O amido é quimicamente constituído por essas duas frações denominadas amilose e amilopectina, porém a pro

porção entre elas depende da fonte botânica. Esta taxa irá conferir características específicas à pasta de amido, resultante das diferentes propriedades dessas moléculas. De acordo com SMITH (1984) a mandioca apresenta cerca de 17% do amido na forma de amilose, sendo o restante constituído de amilopectina.

Nos grânulos de amido, a amilose está presente sob a forma cristalizada, devido principalmente ao grande número de pontes de hidrogênio existente entre os grupos hidroxilo. Quando em solução, a amilose é encontrada sob a forma enovelada e algumas vezes como hélices, responsáveis por uma coloração azul quando na presença de ácidos graxos ou iodo. As suspensões aquosas de amilose não são estáveis, sobretudo quando a temperatura decresce ou quando estão concentradas, dando rapidamente origem a géis amorfos, mais ou menos rígidos e elásticos, que com o tempo formam géis cristalinos e precipitados irreversíveis (CHEFTEL & CHEFTEL, 1976).

A amilopectina apresenta um grau de cristalinidade muito inferior à amilose (CHEFTEL & CHEFTEL, 1976). Seu peso molecular é da ordem de 100 milhões, contrastando com o da amilose, que varia de alguns milhares até 500 mil e quando dispersa em água ou soluções aquosas, essa fração forma colóides ou micelas, as quais, na presença de iodo dão uma coloração vermelho-violeta (LEHNINGER 1976). Os grânulos ricos em amilopectina dispersam-se mais facilmente em água a 95° C que os que contêm muita amilose. Assim a amilopectina absorve muita água durante a cocção e é, em grande parte, responsável pela expansão dos grânulos de amido. Devido a esse aumento, as moléculas de amilopectina não apresentam tendência a recristalização, e portanto possuem um elevado poder de retenção de água, ao contrário da amilose (CHEFTEL & CHEFTEL, 1976).

⑩ amido é organizado em grânulos cujos aspectos e estruturas são específicos da planta de origem (ZIEMBA, 1965 e CHEFTEL & CHEFTEL, 1976). As moléculas de amilose e

amilopectina associam-se por pontes de hidrogênio formando áreas cristalinas radialmente orientadas, que mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água (CIACCO & CRUZ, 1982). Estas áreas micelares altamente orientadas e cristalinas explicam a habilidade dos grânulos de amido não gelatinizados em desviarem a luz polarizada e produzir as cruces de birrefringência ou de interferência características (SMITH, 1984). Em cada camada concêntrica das micelas (ou áreas cristalinas) e entre as mesmas existem regiões amorfas reunidas de maneira mais frouxa e facilmente acessíveis à água (HODGE & OSMAN, 1985).

A estrutura submicroscópica e a arquitetura interna dos grânulos de amido podem, de acordo com ROSENTHAL et alii (1974b), ser elucidadas por métodos enzimáticos e de solubilização em dimetilsulfóxido (DMSO).

Os grânulos suscetíveis às enzimas possuem poros de tamanho suficiente para admitir essas moléculas; poros estes que são característicos das espécies de amido e não meramente fissuras produzidas durante a secagem ou manufatura do amido (LEACH & SCHOCH, 1961).

A ação dissolvente de várias amilases granulares tem sido estudada, com particular atenção a α -amilase bacteriana. As amilases agem hidrolisando ligações glicosídicas α -1,4, sendo que α -amilases hidrolisam ligações ao acaso no interior do substrato, originando dextrinas (5-6 unidades de glicose) e β -amilases hidrolisam unidades de maltose (2 unidades de glicose) da extremidade não redutora do substrato. A ação desta última em uma cadeia decresce acentuadamente quando uma ligação α -1,6 é encontrada, como na amilopectina (WHITAKER, 1972). A mistura de α e β amilases é denominada tecnicamente de diastase, da qual o malte é bastante rico e utilizado industrialmente (PARK, 1975).

De acordo com LEACH & SCHOCH (1962) o dimetilsulfóxido é uma substância química, de alto poder oxidante, empregado em estudos espectrais do amido, podendo dissolver

lentamente os grânulos sem expandi-los apreciavelmente e sem que ocorra a degradação molecular da substância do amido. A solubilidade do amido em dimetilsulfóxido reflete as diferenças nas ligações moleculares no interior dos grânulos e está relacionada à rede cristalina dos mesmos, à sua porosidade ou até a presença de fissuras e fraturas (ROSENTHAL et alii, 1973).

O amido de raízes e de tubérculos, de modo geral, mostram - se menos suscetíveis ao DMSO em decorrência de uma estrutura granular mais homogênea e impermeável (LEACH & SCHOCH, 1962). De acordo com WOSIACKY & CEREDA (1985) o amido de mandioca apresenta baixa solubilidade em DMSO (44,92%).

ROSENTHAL et alii (1974 b) observaram que os gráficos de solubilidade do amido de diversas variedades de mandioca em dimetilsulfóxido variaram consideravelmente, tanto em valores como no aspecto das curvas, enquanto que, os correspondentes gráficos de solubilização por ação enzimática e de difração de raio X diferiram muito pouco.

MOORTHY & RAMANUJAM (1986) estudaram o papel do fósforo nas forças de ligação de moléculas de amido de mandioca com alto e baixo poder de expansão. Os resultados indicaram que, para este amido, as forças associativas são diferentes daquela do amido de batata, no qual o fósforo forma ligações cruzadas entre suas moléculas. No amido de mandioca as ligações cruzadas por fosfatos podem não ser determinantes da força granular do mesmo.

É possível a identificação da fonte botânica do amido através da observação da forma microscópica dos grânulos, que são muito particulares. Essas características são tamanho, forma e uniformidade dos grânulos, localização (cêntrica ou excêntrica) do hilo (ponto simples ou interseção de duas linhas); presença ou ausência de camadas que, total ou parcialmente, envolvem o hilo e aspecto dos grânulos sob luz polarizada ou birrefringência (HODGE & OSMAN, 1985).

Os grânulos de amido de mandioca apresentam

se de formas variadas. ROSENTHAL et alii (1972) encontraram em todas as variedades de mandioca estudadas os formatos cupuliforme, convexo-bicôncavo e arredondado, sendo que o primeiro (cupuliforme) é o mais frequentemente citado na literatura. Para tamanho de grânulos, esses autores encontraram valores variando entre 3 a 26 μ , concordantes com dados da literatura para outras variedades de mandioca.

2.3.2. Características tecnológicas do amido relacionadas com sua utilização industrial

As características dos amidos extraídos de raízes de mandioca são influenciadas principalmente pela variedade, mas também por fatores como clima, tipo de solo, método de extração (PACHECO, 1951) e maturidade das mesmas (ROSENTHAL et alii, 1976).

São várias as propriedades para se determinar a conveniência do amido para os diversos usos industriais, porém destas, a mais importante é a viscosidade aparente da pasta formada quando o amido é aquecido em água a uma concentração definida.

O grânulo natural tem uma capacidade limitada de absorver água fria em decorrência da estrutura cristalina do grânulo, a qual é dependente do grau de associação e arranjo molecular do grânulo de amido (CIACCO & CRUZ, 1982). Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida a certo nível de energia, as ligações relativamente fracas em áreas amorfas entre as micelas cristalinas dissociam-se, ocorrendo expansão tangencial e hidratação progressiva para formar, eventualmente, uma rede de moléculas altamente debilitada, mantida juntas por micelas ainda persistentes (ZIEMBA, 1965). Este fenômeno é denominado gelatinização e a temperatura em que ocorre, "temperatura de gelatinização", a qual é constatada pela perda da birrefringência (SMITH, 1984). A temperatura de gelatinização do amido é registrada como um período

do porque os grânulos de amido diferem não somente em tamanho e forma, mas também na energia necessária para que se produza a expansão (HODGE & OSMAN, 1985). Os amidos de diferentes fontes mostram distintas margens de gelatinização, estando a de amido de mandioca entre 58-70^o C (CIACCO & CRUZ, 1982).

Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera a margem de gelatinização, os grânulos continuam expandindo-se, eventualmente embebendo toda água livre e assim aglomeram-se uns aos outros, tornando a pasta de amido mais viscosa (ZIEMBA, 1965). Em caso de sistemas diluídos, ocorre às vezes um inchamento adicional muito grande, porém o aumento de viscosidade só é detectado depois que os grânulos estejam inchados o suficiente para que se choquem com frequência. Em alguns casos a fricção chega a ser tão grande, que os grânulos, agora frágeis, rompem-se em fragmentos, originando redução de viscosidade (HODGE & OSMAN, 1985). A consequência direta do entumescimento é o aumento na solubilidade do amido, na claridade e na viscosidade da pasta (CIACCO & CRUZ, 1982).

A viscosidade depende, em princípio, da colisão e ruptura dos grânulos expandidos (HODGE & OSMAN, 1985). Assim, a temperatura em que o aumento da viscosidade se faz notável, bem como as alterações posteriores, estão relacionadas fundamentalmente à concentração inicial da suspensão de amido, mas também ao tamanho e tipo de força associativa dos grânulos e ao efeito dos demais constituintes do sistema. De acordo com MOSS & MISKELLY (1984) a relação amilose/amilopectina em amido é o fator primário que governa a expansão dos grânulos e portanto a viscosidade da pasta. Sob outro aspecto, CIACCO & CRUZ (1982) atribuem a gelatinização do amido em vários meios à afinidade química dos componentes do amido, particularmente os grupos hidroxilas, pelo solvente.

Para comparações mais precisas da variação de viscosidade das pastas de diferentes tipos de amido ou do mesmo amido sob diferentes tratamentos, condições idênticas

de trabalho devem ser usadas. A viscosidade da pasta de amido é comumente medida com o amilógrafo ou viscógrafo Brabender, que registra em um sistema amido-água, a alteração da viscosidade em relação ao tempo. Esse sistema é aquecido e resfriado gradualmente, sob agitação e os resultados obtidos são analisados para cinco pontos principais definidos por MAZURS et alii (1957) como se segue:

- A. Pico de Viscosidade, utilizado em casos onde o amido deve ser cozido além deste estágio para se obter uma pasta utilizável.
- B. Viscosidade, quando a pasta atinge a temperatura de 95° C. A relação entre este valor e o pico de viscosidade reflete a facilidade de cozimento do amido.
- C. Viscosidade, após o cozimento por 1 hora a 95° C, que indica a estabilidade ou queda de viscosidade da pasta durante o aquecimento.
- D. Viscosidade, quando a pasta cozida é resfriada a 50° C, com uma medida de retrogradação produzida pelo resfriamento.
- E. Viscosidade final, após agitação por 1 hora a 50° C para verificar a estabilidade da pasta cozida a frio.

A programação de operação do viscógrafo deve levar em conta o tipo de amido e a finalidade do estudo (MAZURS et alii, 1957), geralmente estabelecida para amidos de cereais. Com base nesta afirmação, CEREDA (1983) propôs para a fécula de mandioca e em função de suas características estruturais, uma modificação nos 5 pontos propostos por aquele autor estabelecendo um esquema que consta de elevar a pasta até a temperatura máxima de 90° C, mantê-la nesta por 30 minutos e ao se resfriar a pasta até 50° C, mantê-la nesta por 30 minutos.

O amido de mandioca é considerado como sendo de alta expansão, porque seus grânulos sofrem grande incha

mento quando aquecidos em água e as forças associativas internas tornam-se frágeis à agitação mecânica fazendo com que seu viscograma Brabender exiba um alto pico de viscosidade seguido de uma rápida e grande queda durante o cozimento (SCHOCH & MAYWALD, 1968). As curvas amilográficas mostram também que o amido de mandioca apresenta menores taxas de retrogração que o de cereais, provavelmente porque apresentem menores teores de amilose solúvel e lipídeos (LEELAVATHI et alii, 1987).

Em alimentos com pH 4-7, as propriedades do amido são pouco afetadas, porém em pH menores que 4 a ação de ácidos provoca um maior entumescimento do grânulo e, consequentemente, causa uma diminuição na temperatura de pasta e aumenta a fragilidade do grânulo entumescido (CIACCO & CRUZ, 1982).

A ação reversa da gelatinização é a retrogradação, explicada também pela associação intermolecular (ZIEMBA, 1965). Quando uma pasta de amido é deixada em repouso, sem agitação antes ou depois de esfriar, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, formando um gel, sendo este um fenômeno que ocorre menos rapidamente em amido proveniente de raízes que o de cereais. As regiões das ligações intermoleculares nos géis aumentam em número durante o período de repouso, tornando a rede mais firme e compacta, em diferentes graus segundo o número, tamanho e distribuição das regiões micelares (HODGE & OSMAN, 1985).

A retrogradação é uma progressão normal para a precipitação de um gel de amido. O fenômeno é basicamente uma cristalização e como tal, pode ser medida por padrão de difração de raio X e pelo aumento de firmeza do gel (KIM et alii, 1976). Quanto à velocidade e grau, a retrogradação depende da temperatura, tamanho, densidade e concentração das moléculas de amido, além da presença de outros componentes (HODGE & OSMAN, 1985).

A retrogradação parece ocorrer mais rapidamente

te em temperaturas próximas a 0° C e por esta razão, é impor tante avaliar o amido por sua tendência ao fenômeno nos alimen tos congelados, ou seja, examinando pastas que sejam ex postas aos diferentes ciclos de congelamento e descongelamento (HODGE & OSMAN, 1985). De acordo com ZIEMBA (1965) o pro blema de estabilidade a baixas temperaturas é que, com a re trogradação, dependendo das circunstâncias, pode ocorrer a separação de um líquido aquoso (sinérese), que CHEFTEL & CHEFTEL (1976) explicam ocorrer devido a recristalização por agregação das moléculas lineares expulsando a água adsorvida pelas mesmas. Além desta consequência, a retrogradação pode apresentar outras manifestações como tornar as pastas mais opacas e tender à cristalização, o que em casos extremos pode originar uma estrutura rígida de gel (KITE et alii, 1963). Em alimentos, a retrogradação do amido quase sempre resulta na perda da qualidade destes (LAZLO et alii, 1986).

As moléculas lineares, geralmente, têm maior tendência à retrogradação. Essa instabilidade da amilose é de extrema importância tecnológica e depende do peso molecular do polímero, pH, temperatura e composição do meio. No primeiro caso, a tendência máxima ocorre para pesos moleculares intermediários, porque as muito grandes têm dificuldade em assumir uma orientação propícia para a retrogradação e as muito pequenas, devido ao rápido movimento browniano, têm difi culdade em se associar (CIACCO & CRUZ, 1982).

As moléculas ramificadas são menos aptas a re trogradar, não se associando prontamente (PASCHALL & ARONS, 1973), no entanto, este assunto é controvertido e existem auto res como CHEFTEL & CHEFTEL (1976) e SMITH (1984) que afirma m ser a retrogradação característica somente das moléculas de amilose.

O conhecimento do amido e sua capacidade de ligação com água pode ser extremamente útil na explicação e predição de seu comportamento em produtos alimentícios (WOOTTON & BAMUNUARACHCHI, 1978). É de óbvia importância, por exempl

plo, no comportamento reológico de massas e no nível de atividade enzimática de tais sistemas.

Outra propriedade importante da pasta de amido, sob o ponto de vista da estética, é a sua opacidade ou transparência. Amidos com maior teor de amilose resultam em pastas mais opacas e aqueles com maior teor de amilopectina, em pastas mais claras (ZIEMBA, 1965). A claridade da pasta é afetada também pelo pH, presença de sais e procedimento de solubilização (GREENWOOD, 1964). A claridade das pastas de amido está relacionada com a tendência à retrogradação do amido.

KITE et alii (1963) definem viscosidade como a energia necessária para fazer a pasta fluir, ou para impelir um grânulo expandido frente a outro, conceito este que aplicam a grânulos rígidos e estabilizados. Já no caso de grânulos unidos mais fracamente numa pasta de amido, os autores citam que estes tornam-se distendidos e alongados por um deslocamento, todavia, são suficientemente elásticos para retornar à sua posição inicial, conferindo assim uma característica altamente coesiva à pasta, efeito esse denominado "viscoelasticidade".

A pasta cozida de amido de mandioca apresenta-se, quanto às suas propriedades físicas: translúcida, instável ao corte, com viscosidade relativa alta e tendência do gel média (PASCHALL & ARONS, 1973). Quanto ao flavor, CIACCO & CRUZ (1982) classificam-na como suave.

Todas estas propriedades tecnológicas dependem da origem do amido e determinam seu aproveitamento em um processamento específico. O amido pode, entretanto, ter estas características modificadas mediante técnicas químicas ou físicas, de acordo com a finalidade desejada, o que permite sua utilização em diversos setores industriais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

O experimento foi instalado nas dependências do Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários da Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Botucatu/SP, tendo como matéria-prima a cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina. O material foi colhido aos 18 meses de idade, em agosto de 1985, como parte do cultivo industrial da Companhia Agroindustrial Seta (município de São Manuel/SP), que estava destinando as raízes à fabricação de farinha.

3.2. Métodos

3.2.1. Amostragem

Foi efetuada a colheita manual de 65 plantas, de forma casualizada, e de cada uma delas foram retiradas 2 ou 3 raízes de tamanho médio, da base da maniva, de acordo com a recomendação do Instituto Agronômico de Campinas/SP (LORENZI et alii, 1978).

3.2.2. Armazenamento

As raízes de mandioca vindas do campo foram divididas aleatoriamente em 3 lotes como repetição do experimento e estes, por sua vez, subdivididos também aleatoriamente em 9 lotes para amostragem de acordo com os tempos de armazenamento.

As raízes, em caixas de plástico, foram armazenadas em sala com temperatura controlada a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, que é normalmente a temperatura ambiente média na época da colheita das raízes na região centro - sul do país (dado obtido mediante questionários enviados às indústrias), e a umidade relativa média ambiente foi de 60% (variando entre 50 - 65%), verificadas por termohigrógrafo.

As amostras foram analisadas no dia da colheita e após 1, 2, 3, 4, 5 e 6 dias de armazenamento. Também foram analisadas raízes armazenadas por 13 e 20 dias para que se evidenciassem alterações em seu principal constituinte, o amido.

3.2.3. Preparo das amostras para análise

As raízes amostradas foram a seguir preparadas para as análises posteriores, conforme o esquema da Figura 2.

A extração e purificação do amido foram realizadas segundo metodologia adaptada de ROSENTHAL & ESPINDOLA (1969). As raízes foram trituradas com água em homogeneizador e a pasta resultante passou por peneira USBS - 325. O material retido na peneira foi triturado e peneirado por mais 2 vezes. O amido sedimentado foi tratado com solução de NaOH 0,15% e passado em peneira USBS - 325. Após ressuspensão do sedimentado em solução de NaOH 0,10%, o amido foi lavado com água destilada até pH 6,0, parcialmente desidratado com etanol e seco em estufa com circulação forçada de ar ($40 - 45^{\circ}\text{C}$).

A desidratação das fatias de raízes para análises foi feita em estufa com circulação forçada de ar a $40 - 45^{\circ}\text{C}$ até obter umidade adequada para armazenamento que, segundo o Conselho Nacional de Comércio Exterior (CONCEX, 1971) deve ser de menos de 14%. A seguir, as fatias secas foram desintegradas em moinho tipo Willey e passadas em peneira USBS-60.

Figura 2 - Esquema do preparo das raízes de mandioca para análises.

3.2.4. Análises de acompanhamento da deterioração das raízes no armazenamento

3.2.4.1. Determinação da perda de peso nas raízes íntegras e avaliação visual das alterações.

Após a determinação da perda de peso, foram verificadas nas raízes, as alterações visíveis, fisiológicas ou microbianas, pela observação da aparência externa e interna das mesmas. As lesões foram descritas e, em alguns casos, documentadas através de fotografias. Também foi avaliado o grau de estriamento vascular das raízes.

3.2.4.2. Análises bromatológicas das raízes.

Com a finalidade de caracterizar as raízes de mandioca em estudo, foram efetuados no dia da colheita, análises de teor de umidade, pH, acidez titulável, cianeto total e livre, cinza, fibras, nitrogênio total, lipídeos, amido e carboidratos solúveis totais. No decorrer do armazenamento foram determinados os teores de amido, carboidratos solúveis e carboidratos totais das raízes.

3.2.4.3. Análises físico-químicas do amido.

O amido extraído das raízes armazenadas foi analisado quanto ao seu teor de umidade, cinza, fibras, nitrogênio total, lipídeos, carboidratos solúveis, carboidratos totais, amido, amilose total e amilopectina. Além dessas, foram também, para efeito de caracterização, feitas a microscopia dos grânulos extraídos no dia da colheita e, para acompanhamento da influência do armazenamento, análises de tamanho médio dos grânulos, densidade absoluta, capacidade de ligação com água fria, poder de expansão e porcentagem de solúveis, solubilidade em dimetilsulfóxido, ação enzimática e viscosidade da pasta de amido, além da cor, transparência, elasticidade e sinérese do gel.

3.2.5. Descrição das metodologias utilizadas

3.2.5.1. Perda de peso das raízes

Para determinar a perda de peso, algumas raízes do lote foram marcadas para que pudessem ser acompanhadas durante todo o experimento. A porcentagem de perda de peso das raízes durante o armazenamento foi calculada mediante a relação entre o peso de raízes após cada período de armazenamento e seu peso no dia da colheita.

3.2.5.2. Grau de deterioração das raízes

O grau de deterioração foi analisado por 3 avaliadores em 6 raízes tomadas ao acaso dentro do lote e cortadas em 6 secções transversais, como proposto por MONTALDO (1973) em A e B:

A. Avaliação do grau de deterioração das raízes.

O grau de avaliação variando de 0 a 10, com subdivisões de 1, corresponde às porcentagens de área transversal afetada de 0 a 100, com subdivisões de 10.

B. Classificação das raízes de mandioca com relação ao seu grau de deterioração nos diferentes dias após a colheita.

<u>dias após a colheita</u>	<u>grau de avaliação</u>	<u>classificação varietal</u>
5 - 7	0	muito resistente
5 - 7	1 - 4	resistente
5 - 7	5 - 7	levemente resistente
5 - 7	8 - 10	levemente suscetível
3 - 4	mais que 5	suscetível
1 - 2	mais que 5	muito suscetível

3.2.5.3. Umidade

Foi determinada por secagem da matéria úmida em estufa com circulação forçada de ar a 105⁰C até peso constante (AOAC,1975).

3.2.5.4. pH

Foi determinado na matéria úmida triturada em homogeneizador,utilizando-se pHmetro(AACC,1975).

3.2.5.5. Acidez titulável

Foi determinada por titulação com solução de NaOH 0,1N,usando-se fenolftaleína como indicador e expressa em ml de NaOH 1N/100 g de matéria úmida,segundo método oficial da AACC(1975).

3.2.5.6. Cianeto total

Foi determinado na matéria úmida seguindo- se a metodologia utilizada pela CETESB (1978).

3.2.5.7. Cianeto Livre

Foi determinado na matéria úmida segundo SE KERKA & LECHNER (1976), utilizando-se eletrodo seletivo tipo IA601, marca Imbracrios,em pHmetro marca Analion.

3.2.5.8. Cinza

Foi determinada pela combustão da matéria seca em forno incinerador a 550⁰ C durante 3 horas (AACC, 1975).

3.2.5.9. Fibras

O teor de fibras foi determinado na matéria

seca por hidrólise ácida seguida de hidrólise alcalina se
gundo metodologia da AACC (1975).

3.2.5.10. Nitrogênio total

A análise de nitrogênio foi efetuada na matéria seca pelo método de Kjeldahl, conforme descrito pela AOAC (1975). O fator de conversão utilizado para determina
ção de proteína bruta foi de 6,25.

3.2.5.11. Lipídeos

O extrato etéreo foi determinado na matéria seca por extrações com éter de petróleo em aparato de Sox
leth, de acordo com AOAC (1975).

3.2.5.12. Amido e carboidratos solúveis

Foram determinados em separado pela metodolo
gia descrita por YOSHIDA et alii (1972) na matéria seca.

3.2.5.13. Carboidratos totais

Os carboidratos totais foram determinados por cálculo, a partir da somatória de amido e carboidratos solúveis.

3.2.5.14. Amilose total

Foi determinada segundo técnica descrita por JULIANO (1971).

3.2.5.15. Amilopectina

Foi determinada pela diferença entre teor de

amido e amilose total.

3.2.5.16. Microscopia dos grânulos de amido

Foi feita a descrição morfológica dos grânulos de amido extraídos no dia da colheita e também fotomicrografados grânulos de amido suspensos em água.

3.2.5.17. Tamanho médio dos grânulos de amido

O tamanho dos grânulos de amido extraídos durante o armazenamento foi avaliado utilizando-se microscópio Docuval, provido de câmara clara com projeção de imagens. A medida dos grânulos foi feita nesta câmara em lâminas preparadas de acordo com a técnica de MACMASTERS (1964). Foram efetuadas leituras do comprimento e da largura de 100 grânulos de amido de cada amostra. O resultado da medida dos grânulos foi também dividido por classes de tamanho e expresso em histogramas.

3.2.5.18. Densidade absoluta do amido

Foi determinada segundo o método de deslocamento do xileno em picnômetro, a 30^o C, segundo técnica descrita por SCHOCH & LEACH (1964). O amido utilizado foi previamente seco em estufa a 105^o C durante uma noite.

3.2.5.19. Capacidade de ligação do amido com água fria

Foi determinada de acordo com a técnica de MEDCALF & GILLES (1965).

3.2.5.20. Poder de expansão e porcentagem de solúveis do amido

Foram determinados segundo a técnica descrita por LEACH et alii (1959), utilizando-se tampão acetato 0,05 M, pH 6,0 e em temperatura de 85⁰ C que, segundo SCHOCH (1964), para propósitos práticos, é o ponto ótimo de caracterização.

3.2.5.21. Solubilidade do amido em dimetilsulfóxido

Foi determinado de acordo com a técnica de LEACH & SCHOCH (1962).

3.2.5.22. Ação da diastase de malte sobre o amido

Foi avaliado segundo a metodologia de LEACH & SCHOCH (1961), utilizando-se enzima de grau analítico com atividade declarada de mais de 1300 I.U./g (1 g corresponde ao teor de enzima que libera 1 µmol de maltose por minuto em pH 6,9 e 25⁰ C, usando amido gomificado como substrato). A concentração de enzima foi de 1% e as condições de digestão de pH 4,5 e temperatura 30⁰ C.

3.2.5.23. Viscosidade da pasta de amido

A viscosidade foi obtida de acordo com o método proposto por MAZURS et alii (1957) e modificado por CEREDA (1983) para adequar-se à fécula de mandioca. Empregou-se o viscógrafo Brabender, com molas de sensibilidade 700cm.gf, velocidade constante de 75 rpm e modificação de temperatura de 1,5⁰ C por minuto. O amido extraído das raízes armazenadas em diferentes tempos foram avaliados quanto à viscosida

de do gel a 6% (p/v) e usando como diluente solução tampão acetato 0,05 M em pH 6,0, sendo estes os melhores resultados obtidos em ensaios prévios em que se variou concentração e pH.

Das curvas de viscosidade, foram obtidos os seguintes valores:

- Pico de viscosidade, em Unidades Brabender (U.B.)
- Viscosidade ao atingir 90^o C, em U.B.
- Viscosidade após 30 minutos a 90^o C, em U.B.
- Viscosidade ao resfriar a 50^o C, em U.B.
- Viscosidade após 30 minutos a 50^o C, em U.B.
- Temperatura de início de gelatinização, que é a temperatura (^oC) onde inicia o aumento de viscosidade durante o ciclo do aquecimento.
- Temperatura de empastamento, que é a temperatura (^oC) na qual o acréscimo inicial de viscosidade atinge 10 U.B. (MEDCALF & GILLES, 1965).
- Temperatura no pico de viscosidade, em ^oC.
- Tendência à retrogradação, calculada pela relação entre viscosidade da pasta após 30 minutos a 90^o C e viscosidade após 30 minutos a 50^o C.

3.2.5.24. Cor do amido "cozido"

Foi avaliada mediante especificações do CON CEX (1971).

3.2.5.25. Transparência do gel

O gel obtido pelo aquecimento de uma dispersão de amido a 6% (usando como diluente solução tampão acetato, pH 6,0) em condições padronizadas (90^o C por 5 minutos), foi transferido para uma placa de petri e então fotografado a quente e a frio (24 horas após). A medida de transparência do gel a 5%, obtido nas mesmas condições acima, foi também

tomada em espectrofotômetro, pela absorbância a 650 nm e utilizando-se água como branco. As leituras foram feitas a 70^o C, imediatamente após o resfriamento do gel à temperatura ambiente e após 24 horas a essa mesma temperatura.

3.2.5.26. Elasticidade do gel

Foi avaliada segundo a técnica descrita por KITE et alii (1963) em gel obtido pelo aquecimento de uma dispersão de amido a 6% em solução tampão acetato (0,05 M), quando quente e a frio (24 horas após).

3.2.5.27. Sinérese do gel

Foi determinada em gel obtido pelo aquecimento de uma dispersão de amido a 5% com solução tampão acetato 0,05 M e pH 6,0, em água fervente por 5 minutos. Após a estocagem deste gel em freezer a -18^o C por um período de 15 dias, foi avaliado o teor de líquido exsudado. Os resultados obtidos foram expressos em porcentagem de perda de líquido pelo gel.

3.2.6. Análises estatísticas

O delineamento estatístico utilizado foi o de experimento inteiramente ao acaso com 1 cultivar, 7 tempos de armazenamento (0 a 6 dias) e 3 repetições. Os resultados obtidos foram analisados segundo SNEDECOR & COCHRAN (1974) para regressão polinomial até o 5º grau, relacionando as variáveis com o tempo de armazenamento e as melhores equações foram determinadas segundo a significância do Teste t para os parâmetros ao nível de 5%. Foi efetuada também correlação linear simples, 2 a 2 e verificado a significância dos valores de R a nível de 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da cultivar de mandioca utilizada como matéria-prima

A cultivar Branca de Santa Catarina, apesar de diversas outras introduções, pode ser ainda considerada como um padrão para uso industrial por ter sido muito difundida no passado e também presentemente estar sendo utilizada. As raízes de mandioca empregadas neste estudo apresentaram características morfológicas concordantes com as citadas na literatura por CÂMARA et alii(s.d.) para esta variedade. Análises da composição química dessas raízes foram também realizadas no dia de sua colheita e os resultados são apresentados na Tabela 1.

De forma geral os valores obtidos nas análises estão próximos àqueles citados na literatura para raízes de mandioca, embora certa variação entre esses dados decorra do uso de metodologias diferentes (ROSENTHAL et alii, 1976 ; LORENZI et alii, 1978 e CIACCO & CRUZ, 1982). O teor de fibras nas raízes apresenta-se baixo, porém dentro dos limites da literatura, como os valores citados por MORAU & MANO (1955) e ROSENTHAL (1976). Análises do teor deste componente vêm sendo frequentemente realizadas utilizando-se a metodologia de hidrólise ácida e alcalina, que tem apresentado resultados menores do que o esperado para raízes de mandioca, que exibem visualmente uma aparência mais fibrosa.

Tabela 1. Composição química das raízes frescas da cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina utilizada no experimento.

Componentes	Teores
Umidade -% (MI)	62,00
Cianeto total - ppm (MI)	420,89
Cianeto livre - ppm (MI)	114,89
Cinza -% (MS)	1,46
Proteína - Nx6,25 (MS)	3,16
Fibra bruta -% (MS)	0,73
Lipídeos -% (MS)	0,97
Carboidratos totais -% (MS)	86,94
Amido - % (MS)	80,19
Carboidratos solúveis - % (MS)	6,75

MI = matéria integral

MS = matéria seca

Quanto ao teor de cianeto das raízes de mandioca, a literatura cita que os valores oscilam amplamente (LORENZI et alii, 1978), por ser influenciado por diversos fatores. De acordo com esses autores, o teor de cianeto total obtido para as raízes utilizadas neste estudo, classificaria a cultivar em "brava" ou "amarga", por apresentarem teor maior que 200 ppm.

Para extração de fécula, dá-se preferência às raízes com alto teor de amido e baixo teor de fibras e, face ao exposto, pode-se considerar que a matéria-prima utilizada, apresentava-se de acordo com o esperado para uma cultivar industrial.

4.2. Perda de peso das raízes

A perda de peso das raízes de mandioca tem si frequentemente citada na literatura como relacionada com deterioração. Os valores de perda de peso, juntamente com teor de umidade das raízes durante o armazenamento, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Variação da perda de peso e da umidade estimada das raízes de mandioca durante o armazenamento.

Análises Tempo de <u>ar</u> mazenamento (dias)	Perda de Peso (%)	Umidade <u>estima</u> da (%)
0	0,00	62,00
1	0,72	61,55
2	1,02	61,37
3	1,62	61,00
4	2,34	60,55
5	2,36	60,54
6	3,13	60,06
13	4,99	58,91
20	7,07	57,62

Trabalhos na literatura mostram diferentes valores para a perda de peso durante o armazenamento sob condições ambientes para diversas variedades pesquisadas. BOOTH (1976) para a cultivar Llanera, armazenada empilhada no campo, obteve perdas de peso de 1,6; 3,0; 6,6; 7,4 e 16,0% respectivamente aos 1, 2, 4, 7 e 11 dias. Esse autor observou ainda que raízes dessa mesma cultivar, se ligeiramente danificadas e armazenadas a 24° C em sacos de papel, apresenta

vam perdas de peso de 1,7; 5,0; 5,4; 8,4 e 9,6% respectivamente aos 1, 2, 4, 7 e 11 dias. FERREIRA (1986) observou, para 3 variedades estudadas, médias de perdas de peso de 2,91 e 4,76% aos 2 e 4 dias de armazenamento sob condições ambientais de temperatura e umidade. Os dados apresentados por esses autores, ao que pode-se observar, são discrepantes entre si e também diferem dos obtidos no presente experimento, possivelmente em decorrência de diferenças varietais, condições edafoclimáticas da cultura, condições de colheita e de armazenamento utilizadas. Os resultados ora obtidos mostraram valores de perda de peso durante o armazenamento menores que os citados na literatura, porém com tendências crescentes (Figura 3), no que é concordante com todas as pesquisas citadas neste trabalho. Deve ser ressaltado também que essa variação de valores pode ter ocorrido devido a menor temperatura de armazenamento utilizada neste experimento (20° C).

A perda de peso total decorrente das perdas por respiração, evaporação e podridão foi, do ponto de vista prático, o parâmetro mais importante observado em estudo sobre o efeito do armazenamento de diversas culturas de raízes por CZYHRINCIW & JAFFÉ (1951). A perda de peso devido a fatores exclusivamente respiratórios não foi quantificada no presente estudo, entretanto, pode levar ao consumo de componentes da matéria seca das raízes de mandioca. As perdas por podridão devem acontecer após as perdas devidas à respiração ou evaporação, quando há manifestação de patógenos, fato somente observado aos 13 e 20 dias de armazenamento neste estudo. Já as perdas por evaporação, ocorrem mediante a perda de água por transpiração ou murcha. Admitindo-se que a perda de peso seja devida principalmente à perda de água da raiz e supondo que as perdas de matéria seca sejam mínimas, pode-se estimar os valores para umidade apresentados na Tabela 2. Para obter esses valores, considerou-se que os teores de umidade perdidos foram cumulativos e calculados a partir da perda de peso e umidade iniciais das raízes.

Figura 3. Variação da porcentagem de perda de peso das raízes durante o armazenamento.

CARVALHO et alii (1983b) encontrou valores de 64,22; 59,85; 58,91; 56,62 e 57,99% de umidade para a cultivar Branca de Santa Catarina armazenada por 0, 2, 4, 6 e 8 dias, respectivamente, sob condições ambientais. A tendência dos dados observada por esses autores é mais

acentuada do que a obtida no presente experimento, sendo válidas aqui as mesmas explicações sugeridas para elucidar o comportamento da perda de peso das raízes.

Os parâmetros aqui discutidos são importantes na definição do limite de utilização pois as raízes perdem o peso linearmente com o tempo de armazenamento, significando perda de umidade principalmente, e também de matéria seca. Como uma das primeiras decorrências da desidratação, de acordo com CEREDA¹, a película externa da raiz torna-se mais aderente, dificultando o descascamento e em consequência, a purificação da fécula.

4.3. Avaliação visual das alterações nas raízes

Os sintomas acentuaram-se com o decorrer do tempo, concordantemente com a literatura. Nenhum sintoma visível de deterioração pôde ser observado nas raízes recém-colhidas ou após 1 dia. Os sintomas manifestaram-se a partir do 2º dia de armazenamento, embora em baixa incidência, sob a forma de um estriamento vascular de coloração azul-esverdeado, cinza ou marrom, na parte mais externa da polpa, próxima ao córtex, em alguns casos evoluindo para a parte mais central das raízes. Esses síntomas geralmente iniciaram-se em áreas próximas a ferimentos. Em alguns casos, observou-se um anel amarelo-claro concêntrico ocorrendo na polpa.

Com 3 dias de armazenamento os sintomas observados foram os mesmos, embora com certa evolução. Inicial - mente foram encontrados próximos a ferimentos, mas progrediram no sentido longitudinal das raízes. As partes terminais de algumas destas apresentaram-se totalmente tomadas pelo estriamento e também por algumas manchas secas esbranquecidas.

¹ CEREDA, M.P. (UNESP. Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu). Comunicação pessoal, 1988.

quiçadas. Manchas de coloração amarela ou verde, com ou sem estrias, apareceram em diversos pontos das raízes. O anel fibroso central passou a exibir cor amarela.

Além dos apresentados nos dias anteriores, os sintomas no 4º dia de armazenamento foram assinalados também por halos amarelos formando-se ao redor das manchas esbranquiçadas em algumas raízes.

Aos 5 dias, os sintomas manifestaram-se de modo semelhante ao 4º, e com a mesma intensidade, aparecendo porém, manchas de cor marrom escura. Os sintomas no dia seguinte foram os mesmos, acrescidos porém da formação de halos verdes em torno das manchas brancas em algumas raízes.

De um modo geral, os sintomas característicos descritos até então, apresentaram-se mais evoluídos no 13º dia de armazenamento, sendo que algumas raízes também apresentaram-se porosas e com pequenas rachaduras na polpa, evidenciando provavelmente a formação de gases por ação de microrganismos. Nesse dia, foram observados ainda, sintomas de deterioração microbiana (DM) na forma de polpa úmida com manchas nas colorações amarela, marrom e verde, tecido amolecido e odor fermentativo, sintomas estes que se apresentam como indicativos de podridão em estágio não avançado, conforme o descrito por EKUNDAYO & DANIEL (1973). Em superfícies de fermentos, em alguns casos, foi observado também a formação de micélios de fungos nas colorações branca, preta e verde.

Os sintomas no 20º dia são os mesmos do 13º, com o acréscimo do aparecimento de podridão na coloração cinza.

A ocorrência destes sintomas, de modo geral, deu-se a partir de partes basais e terminais de algumas raízes e em áreas próximas a fermentos, mas principalmente a partir dos dois primeiros, em virtude da baixa incidência de fermentos ocorrida ao longo das raízes utilizadas neste experimento.

Alguns aspectos da deterioração visível das

raízes podem ser observados através de fotografias nas Figuras 4 e 5, tiradas no 6º dia de armazenamento.

Figura 4. Corte transversal de raiz com estriamento vascular verde-acinzentado (fase inicial) na polpa.

Figura 5. Aspecto do estriamento vascular verde acinzentado e marrom, desenvolvido lateralmente à mancha branca seca (descoloração do parênquima) e se estendendo ao longo da raiz de mandioca.

Os sintomas de deterioração aqui observados e evolução dos mesmos são similares aos descritos na literatura por AVERRE (1967), MONTALDO (1973), RICKARD et alii (1979) e RICKARD (1985).

A intensidade de aparecimento dos sintomas visíveis de deterioração são traduzidos pelo grau de deterioração das raízes apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Área transversal afetada e correspondente grau de deterioração das raízes de mandioca armazenadas.

Dias de armazenamento	% de área transversal afetada	Grau de deterioração ¹
0	0,00	0,00
1	0,00	0,00
2	5,30	0,53
3	7,60	0,76
4	11,30	1,13
5	11,30	1,13
6	12,70	1,27
13	17,00	1,70
20	21,00	2,10

¹Segundo escala de MONTALDO (1973).

A equação de regressão deste parâmetro e sua representação gráfica são apresentadas na Figura 6, evidenciando o aumento do grau de deterioração com a configuração de uma linha reta até o 6º dia de armazenamento. Os pontos relativos ao 13º e 20º dias indicam que os 6 primeiros dias podem ser considerados como críticos, uma vez que a tendência após esse período é de que o grau de deterioração não aumente em progressão linear. Esse aumento do grau de deterioração com o tempo é frequentemente encontrado na literatura, como em MONTALDO (1973), CARVALHO et alii (1983b) e FERREIRA (1986), porém em valores nem sempre semelhantes devido a fatores diversos como variedade e condições de armazenamento utilizadas. CARVALHO et alii (1983b) encontrou para a cultivar Branca de Santa Catarina armazenada sob condições ambientais (sem especificar temperatura e umidade relativa) por 0, 2, 4, 6 e 8 dias, valores de grau de deterioração fisiológica de 0,0; 0,0; 0,4; 4,5 e 4,8, respectivamente.

Figura 6. Variação do grau de deterioração (escala MONTALDO) das raízes durante o armazenamento.

Raízes com danos mecânicos mantidas em ambiente com baixos teores de umidade (65 - 80%), sem que seja especificada a temperatura, foram comparadas por WHEATLEY et alii (1982) com raízes em ambiente saturado de umidade, sendo observado que aquelas sob baixa umidade deterioraram-se mais rapidamente que as mantidas em saturação. Segundo esses pesquisadores, tais observações demonstram os efeitos críticos da perda de água resultante dos danos mecânicos das

raízes, na velocidade de deterioração das mesmas. Diante dos fatos observados por estes autores, as raízes estudadas no presente experimento, expostas a um ambiente de baixa umidade (60%), deveriam exibir alta velocidade de deterioração, porém considerações como o fato das mesmas apresentarem baixo grau de danificações mecânicas (superfícies de exposição) e estarem sob temperatura de armazenamento de 20° C (menor que a ambiente) devem ser feitas. A variação do grau de deterioração encontrado no presente estudo correlacionou-se significativa e positivamente com a porcentagem de perda de peso ($r = 0,966$).

De acordo com a classificação estabelecida por MONTALDO (1973), a cultivar Branca de Santa Catarina em estudo e nas condições do ensaio (20° C, 60% UR e com baixo grau de danificações), pode ser considerada como resistente à deterioração, resultado este concordante com o encontrado por CARVALHO et alii (1983a) para esta mesma cultivar, sob condições ambientes.

4.4. Análises bromatológicas de acompanhamento do grau de deterioração das raízes armazenadas.

De maneira geral pode-se considerar que a deterioração das raízes, com exteriorização de sinais, é acompanhada por alterações em sua composição química. Por essa razão foram realizadas análises químicas de alguns constituintes importantes da raiz, cujos resultados podem ser avaliados mediante a Tabela 4.

4.4.1. Umidade

Os diversos trabalhos encontrados na literatura sobre armazenamento de raízes de mandioca, mostram grande variação de alterações na qualidade das raízes. O teor de umidade das raízes da cultivar utilizada neste estudo variou de 61,04 a 62,84% no decorrer do experimento, po

Tabela 4. Análises bromatológicas de raízes da cultivar de mandioca Branca de Santa Catarina durante seu armazenamento.

Tempo de Armazenamento										
Análises	0	1	2	3	4	5	6	13	20	
Umidade (%)	62,00	61,04	62,30	61,67	62,84	61,35	62,12	61,24	62,47	
pH (MI)	6,22	6,27	6,40	6,42	6,50	6,42	6,43	6,32	6,37	
Acidez titulável ¹	1,13	1,08	0,99	1,37	1,08	0,92	1,18	1,21	1,16	
Amido (% MS)	80,19	82,07	72,23	79,20	76,84	79,39	72,05	78,74	76,28	
Carboidratos solúveis (%MS)	6,75	7,82	9,30	8,42	8,94	10,25	10,31	11,34	8,90	
Carboidratos totais (% MS)	86,94	89,89	81,53	87,62	85,78	89,64	82,36	90,08	85,18	

¹ - em mililitros de NaOH 1N/100 g de matéria integral

MI - matéria integral

rêm sem tendências definidas no tempo. CARVALHO et alii (1983b) observaram correlação negativa significativa para teor de umidade das raízes e seu grau de deterioração fisiológica. No trabalho desses autores a cultivar Branca de Santa Catarina atingiu grau de DF próximo a 5 quando os teores de umidade das raízes estavam na faixa de 57,79% (8º dia de armazenamento), enquanto as demais cultivares estudadas alcançaram esse nível de DF quando a faixa de umidade estava compreendida entre 55,10 e 58,39% e observaram que, para retardar o aparecimento desta deterioração, a umidade das raízes deveria ser superior ao limite máximo desta faixa. Esses autores observaram também correlação significativa e positiva entre umidade e deterioração microbiológica.

4.4.2. pH

As tendências dos teores de pH no decorrer do armazenamento das raízes estudadas no presente experimento são apresentadas na Figura 7, onde observa-se uma elevação deste parâmetro até o 4º - 5º dia de armazenamento, seguindo-se daí um decréscimo até o 6º dia de acompanhamento. Variação semelhante foi encontrada por FERREIRA (1986) para a cultivar IAC - 1418 armazenada sob condições ambientais. Para diversas outras cultivares este mesmo autor observou valores crescentes de 6,41 a 6,55 no dia da colheita; 6,76 a 6,81 aos 2 dias e 6,60 a 7,26 aos 4 dias de armazenamento nas mesmas condições. Já CZYHRINCIW & JAFFÉ (1951) não observaram alterações significativas de pH em raízes de mandioca armazenadas por 3 semanas sob temperatura de 25º C. Um desenvolvimento de acidez foi observado por MAJUMDER (1955) em decorrência do ataque microbiano, deterioração esta que só ocorreu visivelmente no presente experimento aos 13 e 20 dias de armazenamento, quando se observa valores inferiores à maioria daqueles obtidos durante o período analisado.

Figura 7. Variação do pH das raízes durante o armazenamento

O aumento observado para os valores de pH neste experimento evidencia o fato de que a taxa respiratória das raízes durante o armazenamento não deve ter sido muito elevada, pois uma maior atividade conduziria a uma diminuição do valor de pH, em virtude da formação de ácido carbônico pelo dióxido de carbono liberado durante o processo. Os valores de pH obtidos mostraram correlação com o grau de deterioração ($r = 0,897$) e porcentagem de perda de peso ($r = 0,834$) das raízes.

4.4.3. Acidez titulável

Não foi possível nas condições do estudo, ajustar os valores obtidos para acidez titulável durante o armazenamento à uma equação de regressão significativa, inferindo-se que estas ocorreram sem um modelo definido.

4.4.4. Componentes glicídicos

As análises dos componentes glicídicos das raízes armazenadas neste experimento mostraram que os carboidratos totais não variaram significativamente com o tempo. Não foi possível também detectar variações no teor de amido, porém os carboidratos solúveis exibiram tendências significativas de aumento até o 6º dia (Figura 8), sugerindo a ocorrência de hidrólise do amido, principal componente da raiz. A fração amido, sendo ponderadamente maior sofre um menor impacto da variação, que não é detectado a nível de metodologia empregada. O teor mais baixo de carboidratos solúveis ocorrido aos 20 dias pode ser devido à aceleração da respiração das raízes nesse período, além de sua provável utilização por microrganismos.

Os resultados obtidos neste experimento são concordantes com os encontrados pelo Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT, 1984) em avaliações objetivas de qualidade de raízes armazenadas, evidenciando que as alterações no teor de amido durante o armazenamento não são significativas e somente ocorrem alterações menores no teor de açúcares. Outros trabalhos como apresentado por CARVALHO et alii (1983b) sobre armazenamento sob condições ambientes de 6 cultivares de mandioca durante um período de 8 dias, mostraram que os padrões de alterações nos teores de amido e açúcares foram variáveis de acordo com a cultivar. Para a Branca de Santa Catarina, esses autores observaram que o teor de amido e açúcares solúveis totais não apresentaram análise de regressão significativa com tempo de armazenamento. CZYHRINCIW & JAFFÉ (1951) também não observaram variações significativas para amido em raízes armazenadas por 3 semanas em pilhas no campo a 25°C. Para períodos menores, ensaios conduzidos por PACHECO (1954) mostraram que as altera

ções no teor de amido das raízes foram praticamente nulas num período de 3 dias de armazenamento sob condições ambientes, sendo que em um dos ensaios não foi observada variação apreciável neste teor por até 7 dias. O trabalho de BOOTH et alii (1976) porém, mostrou-se diferente dos até então citados, evidenciando que o armazenamento das raízes em caixas e em pilhas no campo, resultou em um rápido aumento de 2 ou 3 vezes o teor de açúcares totais das raízes durante a 1.^a ou 2.^a semana de armazenamento e uma diminuição do teor de amido também acentuada.

Figura 8. Variação do teor de carboidratos solúveis das raízes durante o armazenamento.

No presente experimento houve correlação significativa positiva para açúcares solúveis com perda de peso ($r = 0,873$), com pH ($r = 0,763$) e com grau de deterioração ($r = 0,855$) e também para carboidratos totais com amido ($r = 0,952$). Correlações significativas entre alguns caracteres de qualidade das raízes e tempo de armazenamento foram também observadas pelo CIAT (1984), como correlação positiva para amido e porcentagem de deterioração e negativas para matéria seca e açúcares totais, açúcares solúveis e amido, além de açúcares solúveis e porcentagem de deterioração.

Os resultados obtidos neste experimento e também os observados em diversos outros trabalhos sobre amido, componente de interesse industrial da raiz, mostram que para este parâmetro não foi detectada variação quantitativa significativa com o tempo de armazenamento, restando avaliar as alterações qualitativas. Sob esse aspecto, o teor de amido não pode ser considerado como um limite à utilização industrial em pós-colheita de raízes de mandioca, ao menos nas condições do ensaio.

4.5. Análises do amido extraído no decorrer do armazenamento das raízes

4.5.1. Análises químicas

A análise química do amido extraído das raízes no dia da colheita e durante o armazenamento, constam da Tabela 5. Estas determinações avaliam a eficiência do processo de extração e purificação do amido através do grau de pureza (cinza, proteína, lipídeos e fibra bruta) e também a sua composição (amido e seus constituintes amilose e amilopectina, além de carboidratos solúveis).

As substâncias acompanhantes constituem importante parâmetro na determinação da aplicação do amido. O teor de cinza é utilizado na avaliação do padrão de qualidade

Tabela 5. Composição química do amido extraído de raízes de mandioca armazenadas (em porcentagem)

Dias de Armazenamento										
Análises	0	1	2	3	4	5	6	13	20	
Umidade	12,90	12,88	12,94	12,11	12,70	13,53	12,84	12,94	14,02	
Cinza (% MS)	0,18	0,17	0,17	0,16	0,14	0,14	0,18	0,18	0,10	
Proteína (% MS)	0,12	0,13	0,17	0,17	0,21	0,17	0,17	0,17	0,21	
Lipídeos (% MS)	0,38	0,44	0,38	0,37	0,33	0,28	0,44	0,34	0,38	
Fibra bruta (% MS)	0,12	0,09	0,18	0,06	0,14	0,13	0,09	0,17	0,17	
Amido (% MS)	92,77	97,08	98,03	98,43	93,84	92,18	95,11	98,03	98,26	
Amilose total (% MS)	18,33	18,33	18,17	18,87	18,87	18,33	18,87	19,80	19,07	
Amilopectina (% MS)	74,44	78,75	79,86	79,56	74,97	73,85	76,24	78,23	79,19	
Carboidratos solúveis (% MS)	1,92	1,17	0,72	1,14	0,71	0,97	1,36	1,76	0,91	
MS - matéria seca										

de do amido, e com base no estabelecido pelo Brasil para exportação do produto, através do Conselho Nacional do Comércio Exterior (CONCEX, 1971), seria possível classificar o amido obtido neste experimento nos tipos A e B, que correspondem às porcentagens de até 0,12 e de até 0,50%, respectivamente.

O acompanhamento do grau de pureza dos amidos obtidos ao longo do período de armazenamento pode ser feito também pelas curvas e equações de regressão apresentados na Figura 9, exceção feita ao teor de fibras, para o qual não houve ajuste significativo. Entretanto, as variações não foram uniformes para os 3 parâmetros que apresentaram-se significativos. O teor de cinza exibiu tendência à diminuição até o 5º dia, seguida de aumento até o 6º, aumento este a níveis próximos daquele obtido no dia da colheita. Com relação ao teor de lipídeos, a curva de regressão mostra padrão de comportamento semelhante ao do teor de cinza, embora a diminuição até o 4º ou 5º dia seja um pouco mais acentuada. Os teores deste parâmetro, determinados aos 13 e 20 dias, situaram-se a níveis próximos ou mesmo abaixo do inicialmente encontrado. Já o teor de proteína exibiu tendência a aumento, que porém, não é indefinido o que pode-se inferir das médias observadas aos 13 e 20 dias. O comportamento exibido pelos teores de substâncias acompanhantes da fração amido neste experimento mostra que os mesmos não podem ser considerados como limite de utilização, pois, de modo geral, não ocorreu perda de qualidade do amido extraído durante o armazenamento quanto a este aspecto, embora a metodologia adotada na obtenção do mesmo não possa ser considerada como equivalente ao processo industrial.

Figura 9. Lipídeos, proteína e cinza presente no amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

A somatória dos teores de substâncias acompanhantes nunca ultrapassou 1% do peso da fração amido, indicando que o produto obtido apresenta grau de pureza que comprova a validade da metodologia empregada e convalida as análises subsequentes. Teores elevados dessas substâncias podem influenciar o comportamento do amido. Para raízes de mandioca, que normalmente apresentam baixos teores de substâncias acompanhantes, a extração e purificação do amido não constituem grande problema, como ocorre na extração a partir de cereais e leguminosas, por exemplo.

O conjunto formado pelo amido, seus componentes amilose e amilopectina, e carboidratos solúveis pode ser

denominado carboidratos totais. Desse conjunto, foram determinados amido, amilose e carboidratos solúveis, sendo a amilopectina obtida por cálculo. A amilose não mostrou variação significativa com o tempo de armazenamento, resultado este também observado por FERREIRA (1986) em amido extraído de raízes armazenadas sob condições ambientes. Já as variações dos teores de amido e amilopectina foram significativas com o tempo de armazenamento (Figura 10). As curvas de regressão ajustadas para esses parâmetros revelam similaridade entre si, exibindo tendência a aumento até o 2º dia, diminuição até o 5º, seguido de novo aumento até o 6º. Esta similaridade decorre da origem dos dados, sendo que a amilopectina constitui cerca de 80,5% da fração amido. Por outro lado, os teores de carboidratos solúveis ocorrem em valores não superiores a 2% e mostraram pequena variação, embora significativa, com o tempo (Figura 11). Os carboidratos solúveis presentes na fração amido não provêm daqueles que ocorrem na raiz, pois estes são eliminados com a água de decantação em seu processo de obtenção. A presença de pequenas quantidades de carboidratos solúveis na fração em estudo, pode sugerir a ocorrência de processo de despolimerização dos grânulos de amido após a fase de decantação do mesmo, processo este menor nos amidos extraídos de raízes com 3 - 4 dias de armazenamento.

Figura 10. Amido e amilopectina na fração amido extraída durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Figura 11. Carboidratos solúveis na fração amido extraída durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Ao se comparar as análises químicas do amido com as citadas na literatura, observa-se grande variação entre os dados provavelmente em função da metodologia de análise, mas também devido aos procedimentos de extração e purificação empregado na obtenção do amido, da variedade de mandioca utilizada e da idade da planta. De um modo geral, os resultados obtidos neste experimento para grau de pureza, foram semelhantes àqueles citados por outros autores como SWINKELS (1985) e ROSENTHAL et alii (1972, e 1974a). Quanto à composição de polímeros no amido obtido, os dados para amilose, apresentaram-se com valores dentro da faixa citada por ROSENTHAL et alii (1972) e MOORTHY & RAMANUJAM (1986) com 15,37 a 17,50% e 19,84 a 22,04%, respectivamente.

As análises químicas da fração amido revelaram que o armazenamento das raízes não prejudicou sua qualidade. Tendo como base os critérios do CONCEX (1971), os teores de umidade do amido estão dentro da faixa exigida para seu armazenamento, que

é de no máximo 14%. Com relação às substâncias acompanhantes ou impurezas do material, pode-se dizer que não ocorreram diferenças relevantes entre esses teores no dia da colheita e durante o armazenamento.

4.5.2. Propriedades dos grânulos e da pasta

4.5.2.1. Microscopia, tamanho médio e densidade dos grânulos

A análise microscópica dos grânulos de amido extraídos no dia da colheita das raízes, evidencia a presença de várias formas, em sua maioria arredondadas. Observou-se em menor número as formas convexo bi-côncava, cupuliforme e mitriforme. Alguns grânulos apresentaram também pontos centrais e fissuras. As formas arredondadas, cupuliformes e convexo bi-côncavas foram as encontradas por ROSENTHAL et alii (1972) em todas as variedades de mandioca estudadas. Os amidos extraídos nos demais dias apresentaram composição similar ao das raízes frescas quanto ao formato dos grânulos (Figura 12).

O tamanho dos grânulos de amido obtidos neste experimento, considerando-se todo o período de armazenamento, variou de 7,88 a 30,22 μ de comprimento e 8,54 a 29,57 μ de largura, estando estes valores próximos às faixas citadas na literatura para amido de mandioca. ROSENTHAL et alii (1974a) encontraram para comprimento 4,56 a 31,74 μ e para largura 3,71 a 26,81 μ e SWINKELS (1985) observou diâmetro entre 4 e 35 μ .

Na Tabela 6 são apresentados os tamanhos médios dos grânulos de amido extraídos no dia da colheita e durante o armazenamento das raízes. MOORTHY & RAMANUJAM (1986) encontraram como tamanho médio de grânulos de amido de 6 variedades de mandioca, valores entre 12,5 e 17,0 μ aos 18 meses de idade, resultado este cujo limite superior aproxi

ma-se dos valores obtidos no presente experimento. ODIGBOH & MOHSENIN (1975) encontraram para tamanho médio dos grânulos de amido de mandioca o valor de 16,11 μ .

Figura 12. Fotomicrografia dos grânulos de amido de mandioca (aumento de 125 x) da cultivar Branca de Santa Catarina.

Tabela 6. Tamanho médio dos grânulos de amido extraídos durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Tempo de Armazenamento (dias)	Tamanho médio (μ)	
	Comprimento	Largura
0	16,31	15,90
1	16,99	16,39
2	17,36	16,78
3	17,33	16,79
4	17,76	17,26
5	17,14	16,73
6	17,33	17,18
13	17,17	16,78
20	16,67	16,66

O efeito do armazenamento das raízes sobre o tamanho médio dos grânulos de amido pode ser evidenciado pelo ajuste aos modelos de regressão apresentados na Figura 13, que mostram aumento na média de valores de tamanho dos grânulos com o tempo. Como não houve fotossíntese e conseqüentemente novas deposições de amido nas raízes armazenadas, uma explicação seria que houve diminuição correspondente nas classes de tamanho de grânulos menores.

Figura 13. Tamanho médio dos grânulos de amido extraídos durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Observou-se correlação significativa entre comprimento e largura dos grânulos ($r = 0,943$) no decorrer do tempo. De acordo com a literatura o crescimento dos grânulos

los dá-se nas camadas mais externas, obedecendo ao padrão genético da planta (BADENHUIZEN, 1965) e quando há remoção do amido do grânulo, ocorre em processo inverso à deposição. Há evidências para amido de cereais de que no processo de mobilização dos grânulos pela planta, o ataque inicial das enzimas sobre o mesmos dá-se preferencialmente sobre grânulos menores. Os dados contidos na Tabela 6 mostram também que a diferença entre comprimento e largura diminui ao final do armazenamento, tendendo para menores valores extremos entre os dois parâmetros.

Uma representação dos grânulos de amido por classes foi elaborada, visando evidenciar as alterações de tamanho e forma (Tabelas 7, 8 e correspondentes Figuras 14, 15). As maiores frequências tanto para comprimento como para largura de grânulos, situam-se nas faixas de 11 a 16 e 16 a 21 μ . Houve aumento da porcentagem de frequência das classes de tamanho maior de grânulo com o tempo, enquanto que as demais classes não apresentaram padrões definidos de variação.

Tabela 7. Classes de comprimento de grânulos de amido extraídos durante o armazenamento das raízes de mandioca.

<div>Tempo de Arma</div>			<div>Frequência (%)</div>									
<div>zenamento(dias)</div>												
Classes												Média
comprimento (μ)			0	1	2	3	4	5	6	13	20	
6	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	11	7	4	2	3	3	2	4	5	4	3,78
11	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	16	40	40	40	37	32	44	31	33	41	37,56
16	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	21	42	39	39	43	45	33	45	45	37	40,89
21	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	26	10	16	18	15	18	20	17	17	14	16,11
26	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	31	1	1	1	2	2	1	3	0	4	1,67

Tabela 8. Classes de largura de grânulos de amido extraídos durante o armazenamento das raízes de mandioca.

Tempo de Armazenamento (dias)		Frequência (%)									
Classes	largura (μ)	0	1	2	3	4	5	6	13	20	Média
6 — 11	11	5	5	2	4	4	0	3	3	5	3,44
11 — 16	16	49	41	43	37	34	46	35	42	39	40,67
16 — 21	21	40	40	39	48	46	40	45	41	36	41,67
21 — 26	26	5	13	16	11	14	14	16	13	15	13,00
26 — 31	31	1	1	0	0	2	0	1	1	5	1,22

Figura 14. Classes de comprimento de grânulos de amido, da menor para a maior (A) e da maior para a menor (B), durante o armazenamento das raízes.

Figura 15. Classes de largura dos grânulos de amido, da menor para a maior (A) e da maior para a menor (B), durante o armazenamento das raízes.

O efeito do armazenamento sobre a densidade do amido pode ser observado pela Tabela 9. Os valores encontrados para este parâmetro aproximam-se daqueles citados na literatura para medições realizadas à mesma temperatura (30°C), como exemplo CIACCO & D'APPOLONIA (1977) e GIACOMETTO (1984), que encontraram 1,4857 e 1,5270 g/ml.

A densidade do amido no decorrer do armazenamento não apresentou ajuste significativo à equação de regressão, tendo se mostrado praticamente invariável com o tempo de armazenamento das raízes.

Tabela 9. Densidade do amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Tempo de Armazenamento (dias)	Densidade a 30°C (g/ml)
0	1,5186
1	1,5162
2	1,5092
3	1,5159
4	1,5160
5	1,5126
6	1,5088
13	1,5108
20	1,5140

Os parâmetros tamanho e densidade de grânulos, além de outros como presença de substâncias acompanhantes e carga elétrica podem ser importantes no processo industrial de obtenção do amido. Este processo inclui a extração do amido com água a partir da massa ralada, seguida de sua separação mediante decantação ou centrifugação. A velocidade de decantação é, portanto, um aspecto importante quando se pretende verificar o efeito da armazenagem da matéria prima. Entretanto, a literatura pertinente não oferece muitas explicações sobre quais os fatores que interferem nesta etapa industrial rotineira do processamento. Nas condições da metodologia adotada para extração e purificação do amido neste experimento, não foram notadas variações na velocidade de decantação ou alterações perceptíveis no processo, decorrentes do tempo de armazenamento das raízes. Poucos relatos são encontrados na literatura sobre ensaios em que

o tempo de sedimentação do amido estivesse relacionado com o fator tempo de armazenamento. PACHECO (1952) encontrou diferenças na velocidade deste parâmetro quando procedeu a obtenção de amido a partir de raízes armazenadas por períodos de até 72 horas, entretanto, não relata detalhes de como a extração e purificação foram feitas e também não sugere explicações para o fato.

O tamanho dos grânulos é também importante nos processos extrativos industriais de amido, pois de acordo com ROSENTHAL et alii (1977), os grânulos muito pequenos são arrastados pelas águas de lavagem, com conseqüente diminuição de rendimento no processamento. Variam um pouco os dados da literatura sobre as dimensões dos grânulos de amido para obtenção de melhor rendimento no processo extrativo; em geral, é citado o valor mínimo de 6 μ , em função da malha da peneira utilizada. No presente experimento, não foi encontrado tamanho de grânulo na fração amido inferior a este valor, o que poderia sugerir perda de grânulos menores no processo de extração e purificação, porém medições de tamanho granular do amido realizadas nas raízes de mandioca desidratadas e moídas (matéria original) de igual modo, não revelaram a presença de grânulos com tamanho inferior a este. Além do mais, deve também ser considerado que o tamanho da partícula e sua distribuição estão entre as características que afetam mais acentuadamente o comportamento dos grânulos (RASPER, 1970).

Dos parâmetros abordados neste item, a morfologia e densidade dos grânulos de amido não evidenciaram variação significativa com o tempo de armazenamento e o tamanho de grânulos não mostrando diminuição, o que poderia prejudicar a extração industrial do amido, não constitui também limite à utilização das raízes armazenadas.

4.5.2.2. Hidratação e suscetibilidade do amido a agentes químicos e enzimáticos

Foram também determinadas na fração amido a capacidade de ligação com água fria, o poder de expansão e porcentagem de solúveis a 85°C, a ação da diastase do malte e a solubilidade em dimetilsulfóxido, cujos valores obtidos constam da Tabela 10.

As análises da capacidade de ligação do amido com água fria exibiram porcentagens próximas às obtidas por GIACOMETTO (1984), porém ligeiramente superiores às de CIACCO & D'APPOLONIA (1977) que foram de 105,63 e 91,0%, respectivamente. Este parâmetro não mostrou comportamento definido durante o tempo do armazenamento estudado, não se ajustando equação de regressão significativa à ele.

O poder de expansão e porcentagem de solúveis são propriedades importantes, segundo LEACH et alii (1959), para mostrar a evidência das ligações associativas dentro do grânulo, através de faixas de temperatura de empastamento. Para esses autores, tais parâmetros são indicativos da extensão e força de associação molecular (pontes de hidrogênio) no interior dos grânulos. De acordo com FRENCH (1968), quando o amido é empastado em água quente, os grânulos individuais expandem e a porção mais solúvel do amido dissolve-se no meio aquoso circundante, podendo então ser separada dos grânulos expandidos por centrifugação.

A análise do poder de expansão e porcentagem de solúveis revelou valores superiores a algumas citações da literatura como a de KEYA & HADZIEV (1985), que encontraram para amido de mandioca, valores de $44,75 \pm 3,62$ para poder de expansão e $20,34 \pm 1,35\%$ para porcentagem de solúveis a 85°C de temperatura, ou a de LEACH et alii (1959), que encontraram valores de aproximadamente 60 e 38%, respectivamente para poder de expansão e porcentagem de solúveis à mesma temperatura. Se comparado com os da literatura, portanto, o amido nas condições deste estudo, apresentou-se com ligações in

Tabela 10. Hidratação e suscetibilidade do amido extraído de raízes de mandioca armazenadas a agentes químicos e enzimáticos.

Dias de Armazenamento										
Análises	0	1	2	3	4	5	6	13	20	
Capacidade de ligação com água fria (%) ^a	100,04	100,23	98,91	100,74	103,74	95,64	100,44	104,02	98,56	
Perda de expansão a 85°C ^a	67,14	68,26	70,89	65,62	68,61	64,46	67,81	64,84	64,27	
Solúveis a 85°C (%) ^a	33,74	31,60	30,40	29,92	30,69	30,02	31,60	32,46	30,32	
Ação da diastase do malte (%) ^b	11,83	11,89	11,76	12,02	12,35	11,72	12,02	12,29	12,25	
Solubilidade em dimetilsulfóxido (%) ^b	49,83	43,47	47,84	39,19	47,00	40,12	53,60	49,84	59,32	

a = média de 4 determinações

b = média de 3 determinações

ternas, de um modo geral, mais frágeis e também mais solúveis.

Neste experimento, para uma mesma temperatura (85°C) ou nível de energia, não foram detectadas variações significativas nas forças de ligação relativas para causar relaxamento dos grânulos de amido no decorrer do armazenamento das raízes, adotando-se como parâmetro a metodologia para poder de expansão. A variação diária da solubilidade do amido a 85°C com o tempo de armazenamento, está registrada graficamente na Figura 16, mostrando porcentagem mínima aos 3 - 4 dias após a colheita.

A porcentagem de solúveis correlacionou - se significativamente com o teor de carboidratos solúveis no amido ($r = 0,848$). Este fato leva a supor que o mesmo material tenha exsudado do grânulo, apenas variando em quantidade com a temperatura da metodologia. Ambos são partículas menores e solúveis de amido. Isto proporciona uma hipótese para explicar a formação de carboidratos solúveis após a extração do amido, uma vez que, o método de secagem adotado submete o mesmo, em grau elevado de umidade, a uma temperatura em torno de 50°C , por tempo prolongado. Embora SCHOCH (1964) tenha proposto a temperatura de 85°C como a mais adequada a estudos de solubilidade e expansão, um exame mais detalhado dos gráficos elaborados (LEACH et alii, 1959) mostram que isto é válido para milho, enquanto que para a mandioca, as variações mais acentuadas ocorrem entre 50 e 60°C , próximas à temperatura de secagem neste experimento.

A ação enzimática e a solubilidade em dimetil sulfóxido (DMSO) são técnicas para estudo da solubilização do amido. LEACH & SCHOCH (1961) citam que a extensão e o modo de digestão do amido pelas enzimas podem esclarecer diferenças físicas nos grânulos. De acordo com esses autores, a digestibilidade do amido por ação enzimática parece ser uma propriedade inerente ao mesmo, embora autores atribuam as diferenças que ocorrem, em grande parte, a danos durante a se

cagem e moagem dos grânulos. O amido de mandioca é considerado como um dos mais sensíveis à ação enzimática (LEACH & SCHOCH, 1961) e esta suscetibilidade sugere algum tipo de heterogeneidade estrutural interior do grânulo, com regiões resistentes separadas por áreas mais abertas e acessíveis à enzima, ou seja, estruturas porosas submicroscópicas ou micelas cristalinas fortemente associadas, separadas por regiões amorfas intermicelares (LEACH & SCHOCH, 1962). As estruturas granulares não exibiram alterações durante o período de armazenamento estudado no presente trabalho, uma vez que a ação da diastase do malte sobre o amido não exibiu variações significativas. De acordo com GIACOMETTO (1984), todos os amidos apresentam-se pouco suscetíveis à ação da α -amilase a frio (30°C).

Figura 16. Porcentagem de solúveis a 85°C no amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Foi observado neste experimento, correlação significativa entre ação da diastase e teor de amilose ($r = 0,824$) e ação da diastase e capacidade de ligação com água ($r = 0,890$). A correlação entre esses dois últimos parâmetros deve-se ao fato de relacionarem-se à porosidade do grânulo de amido.

Quanto à solubilização do amido em DMSO, os valores citados na literatura por ROSENTHAL et alii (1973) para diversas variedades de mandioca, mostram variação de 27,00 a 88,20% para um período de 25 horas de digestão, intervalo este em que se encontram os resultados obtidos no presente experimento, embora para um período de 24 horas de digestão. As porcentagens de solubilização em DMSO encontradas estão próximas àquela obtida por WOSIACKY & CEREDA (1985) para amido de mandioca, que foi de 44,92%.

A curva de regressão para solubilidade em DMSO, é apresentada na Figura 17 e mostra uma tendência inicial de diminuição com o tempo, com o mínimo entre o 2º e 3º dia, seguida de aumento de suscetibilidade até o 6º dia de armazenamento. As médias encontradas para 13 e 20 dias, porém, evidenciam que esse aumento observado não é indefinido no tempo. As diferentes taxas de solubilização, de acordo com LEACH & SCHUCH (1962), refletem diferenças nas ligações moleculares no interior dos grânulos sendo que uma dissolução e fragmentação mais rápida neste solvente, sugere uma estrutura mais porosa e heterogênea. LEACH & SCHUCH (1961 e 1962) observaram para diferentes amidos, uma correlação definida entre os diagramas dos grânulos para solubilidade em DMSO e os diagramas de solubilização por ação enzimática da α -amilase, embora autores como ROSENTHAL et alii (1974b) não tenham observado correlação direta, na maioria dos casos, entre estes parâmetros ao estudarem amidos de tuberosas e leguminosas. No presente trabalho a solubilização em DMSO e a ação enzimática pela diastase do malte ($\alpha + \beta$ amilases) não mostraram correlação significativa entre si.

Figura 17. Solubilização em dimetilsulfóxido (%) do amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

4.5.2.3. Viscosidade da pasta de amido

As curvas de viscosidade das pastas de amido em relação ao tempo de armazenamento das raízes, podem ser observadas na Figura 18 e seus pontos críticos na Tabela 11.

Se pela determinação do poder de expansão nas condições do estudo não puderam ser detectadas variações nas forças associativas dos grânulos, pelos viscogramas Brabender puderam ser observados dois padrões distintos de comportamento quanto ao formato das curvas e valores de viscosidade. O primeiro, representando pelas amostras de 0 a 5 dias, cujas curvaturas no pico de máxima são mais acentuadas e os

Figura 18. Viscogramas Brabender de pastas a 6% (pH 6,0) de amido extraídos durante o armazenamento de raízes de mandioca.

Tabela 11. Pontos críticos de viscosidade das pastas de amido extraído de raízes de mandioca armazenadas (6%, pH 6,0)

Dias de Ar mazenamento	Viscosidade (U.B.)				Temperatura (° C)		Tendência à retrogradação		
	Pico de máxima	90° C		50° C	Início de gelatinização	Empastamento		Viscosida de máxima	
		0 min.	30 min.						0 min.
0	1080	540	360	500	640	61,5	62,0	70,0	140
1	1000	590	360	550	620	61,5	62,5	71,5	190
2	1030	540	370	600	650	62,5	63,0	70,5	230
3	1040	615	370	460	560	62,5	63,0	73,0	90
4	1140	580	380	470	575	62,5	63,0	70,5	90
5	1050	580	355	450	550	63,0	63,5	72,0	95
6	850	590	310	380	480	63,0	63,5	75,0	70
13	830	550	305	375	445	62,5	63,0	78,0	70
20	830	510	305	355	425	62,5	63,0	75,0	50

valores de viscosidade na maior parte dos pontos críticos do viscograma mais elevados. O segundo, representado pelas amostras de 6, 13 e 20 dias de armazenamento, que apresentaram curvas no ponto de viscosidade máxima mais arredondados e valores menores nos pontos críticos. Os picos mais acentuados de viscosidade indicam maior fragilidade dos grânulos que, muito inchados quebram-se sob a contínua agitação mecânica do Brabender durante o aquecimento, correspondendo à quebra na estrutura granular (ROSENTHAL et alii, 1973) e também maior homogeneidade no rompimento dos grânulos. Já os picos mais arredondados podem ter ocorrido devido à maior resistência dos grânulos ao inchamento no final do período de armazenamento ou ao equilíbrio entre taxa de absorção de água e rompimento dos mesmos. Essas alterações de viscosidade também são encontradas na literatura, como em PACHECO (1952), que observou curvas de viscosidade dos lotes armazenados por 1, 2 e 3 dias sendo progressivamente modificadas, no entanto, não necessariamente para pior. FERREIRA (1986) também verificou alterações nos formatos das curvas viscográficas, com a formação de patamar nas amostras a partir de 2 dias de armazenamento sob condições ambientes.

No processo de aquecimento os grânulos de amido ao começar a inchar ocasionam aumento perceptível na viscosidade. As temperaturas de início de gelatinização e de empastamento das amostras ocorreram entre 61,5 - 63,0°C e 62,0 e 63,5°C, respectivamente, exibindo esses valores em ordem crescente do dia da colheita até os 6 dias de armazenamento. A temperatura de gelatinização aproxima-se do valor obtido por VITTI (1965/66) para esta mesma cultivar, que foi de 61°C ou da encontrada por PARK et alii (1971), que foi de 63°C para amido de mandioca comercial. Para temperatura de empastamento, ROSENTHAL et alii (1974a) encontraram valores entre 62 a 66,5°C para diversas cultivares de mandioca estudadas. Estes autores citam também os padrões de Stanley Co, firma importadora de amido, que exige temperatura de empasta

mento entre 62 e 68°C.

Os amidos que empastam ou gelatinizam em temperaturas mais altas evidenciam maior grau de associação nas zonas amorfas dos grânulos (ROSENTHAL et alii, 1973). FERREIRA (1986) também observou aumento na temperatura de empastamento do amido com o armazenamento das raízes, sugerindo ser este um parâmetro que reflete a deterioração, pois resulta em uma inibição do inchamento do grânulo, necessitando de maior quantidade de energia para a entrada de água e distensão da amilose no interior do mesmo. BARHAM & WAGONER (1946) observaram que naqueles amidos cujos grânulos estavam igualmente disponíveis para inchamento, a taxa de gelatinização deveria ser maior quanto maior a densidade. Os dados obtidos por estes autores, com batata-doce evidenciaram que a densidade deste amido variou diretamente com a taxa de gelatinização em diferentes estágios de armazenamento para cura. Segundo esses autores, diversos fatores podem influir sobre a taxa de gelatinização, que é governada diretamente pelo diâmetro do grânulo e densidade, e indiretamente pela capacidade de retenção de água, quantidade de substâncias orgânicas adsorvidas e labilidade ao álcali. As substâncias orgânicas adsorvidas ao grânulo influenciam a taxa de gelatinização por exercer algum tipo de controle sobre a taxa na qual a água torna-se disponível para inchamento.

Os valores de pico de máxima encontrados neste experimento variaram de 830 a 1140 U.B. durante o armazenamento e estão próximos àqueles citados na literatura, como por ROSENTHAL et alii (1979) que encontraram 820 a 1075 U.B. para pastas à mesma concentração e pH, ao estudarem algumas variedades cultivadas no estado de São Paulo, porém, estão acima dos valores encontrados por VITTI (1965/66) para a cultivar Branca de Santa Catarina, que foram de 730 - 750 UB. De qualquer forma, estes valores superam as exigências de padrões intencionais, como o da General Foods Co, que segundo ROSENTHAL et alii (1979) é de, no mínimo, 400 U.B.

As tendências seguidas pelos valores de pico de viscosidade máxima com o armazenamento foram de aumento inicial, seguida de decréscimo até o final do período. O pico de viscosidade da pasta de amido extraído das raízes armazenadas por 4 dias foi mais elevado que os demais para a mesma concentração utilizada. Do ponto de vista econômico, isso representa menor quantidade de fécula de raízes armazenadas por 4 dias para obter igual valor de viscosidade máxima e portanto, para esse parâmetro não se pode dizer que o armazenamento de raízes limita sua utilização.

Foi verificado também atraso na ocorrência do pico de viscosidade máxima com o tempo, isto é, o fenômeno foi obtido a temperaturas progressivamente maiores, muito embora estes valores ($70 - 78^{\circ}\text{C}$) estejam próximos da faixa prevista pela General Foods Co, que é de $73 - 87^{\circ}\text{C}$, citada em ROSENTHAL et alii (1979).

A viscosidade das amostras durante o período de 30 minutos a 90°C , com agitação mecânica constante, alterou-se de modo semelhante. Este fato revela que o armazenamento não interferiu na estabilidade das pastas durante o cozimento.

A tendência à retrogradação das moléculas, quando medida no viscograma pelo resfriamento da pasta de 90 a 50°C , mostrou aumento no início do armazenamento (até 2 dias), seguida de diminuição com o tempo, alterações estas que podem ter sido influenciadas pelos valores acentuadamente decrescentes da viscosidade medida nesses pontos.

O aumento verificado na viscosidade durante os 30 minutos a 50°C , com agitação, foi pequeno para todas as amostras. Isto indica que o armazenamento das raízes não afetou a estabilidade das pastas de amido a frio.

A comparação com outros padrões ou normas internacionais é difícil uma vez que a verificação da viscosidade das pastas de amido está relacionada a programações de tempo e de temperatura Brabender específicas (SILVEIRA & CEREDA, 1987). Estas programa

ções diferem entre si e também da utilizada neste experimento, que é ajustada para as características do amido de mandioca.

De um modo geral, as propriedades viscosográficas das pastas de amido evidenciaram alterações acentuadas com o armazenamento das raízes. As explicações sugeridas para o fato, como a de MOSS & MISKELLY (1984) que atribuem o governo da viscosidade primariamente à proporção amilose e amilopectina, não aplicam-se ao presente trabalho visto que não foi detectada variação significativa para amilose com o tempo de armazenamento. De acordo com FERREIRA (1986), a cristalização dos polímeros na formação do grânulo é diferente mesmo para teores semelhantes de amilose, resultando padrões de viscosidade diferentes. O autor observou que os teores de amilose e as dimensões dos grânulos de amido não foram suficientes para explicar os diferentes padrões de viscosidade e consequentemente elucidar alterações decorrentes do armazenamento pós-colheita de raízes de mandioca.

Por ser a viscosidade o parâmetro mais utilizado no estabelecimento das aplicações práticas para o amido, seria importante determinar o limite de utilização pós-colheita das raízes de mandioca, com base em suas alterações com o tempo. Pode-se afirmar, pelos resultados obtidos, que há alteração de viscosidade Brabender da fração amido extraído à medida que progride o armazenamento. Não se pode dizer, entretanto, que essas alterações sejam desvantajosas, porque os padrões nacionais e internacionais variam com o destino a ser dado ao amido. A desuniformidade no lote resultante dessas alterações, é porém, fator negativo no aspecto comercial.

4.5.3.4. Cor do amido "cozido", transparência, sinérese e elasticidade do gel

As avaliações de cor, transparência e sinérese do gel podem ser observadas pela Tabela 12.

Tabela 12. Cor, transparência e sinérese do gel de amido extraído de raízes de mandioca arma
zenadas.

<div><div></div><div>Análises</div></div>		Dias de <u>Ar</u> mazenamento								
		0	1	2	3	4	5	6	13	20
Cor do Amido		10A ₁	10A ₁	9A ₁	9A ₁	9A ₁	10A ₁	10A ₁	10A ₁	11A ₁
Transparência		0,20	0,26	0,20	0,25	0,28	0,21	0,26	0,32	0,35
do gel de amí										
do a 5%(Absor		0,14	0,19	0,13	0,18	0,16	0,14	0,17	0,28	0,21
bância a										
650 nm).		0,10	0,13	0,10	0,14	0,14	0,09	0,10	0,18	0,18
Sinérese (%)		2,86	2,92	2,89	3,55	2,61	3,02	3,13	1,93	3,50

1. Segundo o Dicionário de MAERZ & PAUL (1950)

A cor e transparência do gel de amido são características essenciais, principalmente para uso industrial, sendo de grande valor estético para os produtos acabados. A cor é um dos atributos de qualidade exigido pelo comércio externo e, nesse sentido, a avaliação do amido extraído no decorrer de todo o processo de armazenamento, segundo as exigências do CONCEX (1971) para este parâmetro, confere-lhe a classificação de tipo 1 ou A. Pode ser observada, entretanto, tendência a alterações negativas na cor (da 9A₁ para 11A₁) durante esse período, o que ainda assim não mudaria sua classificação. Uma variação de cor, tendendo para o cinza-azulado, foi observada por PACHECO (1949) em uma das usinas estudadas, associada por ele à ocorrência frequente de estrias azuladas à entrada do lavador, devidas à excessiva demora na industrialização das raízes. Posteriormente, PACHECO (1952) estudando amido extraído de raízes armazenadas por 1, 2 e 3 dias, observou modificações na cor após cozimento, com tonalidades indesejáveis no 2º e 3º dias.

A avaliação da transparência dos géis de amido em espectrofotômetro, apresentado na Tabela 12, mostra que, de um modo geral, este atributo aumentou com o resfriamento da pasta e também com a leitura após 24 horas, evidenciado pela diminuição dos valores de absorbância.

Das 3 leituras para transparência do gel de amido, mostraram variações significativas com o tempo de armazenamento aquelas efetuadas no gel à quente (70°C) e no gel a frio (24 horas após). Pela Figura 19, ambos exibiram tendência a aumento de absorbância, o que denota a influência do tempo de armazenamento das raízes em diminuir a transparência do gel, e que GREENWOOD (1964) explica ser devido a uma série de fatores como a ocorrência de retrogradação, pH e concentração de sais.

Figura 19. Transparência dos géis (absorbância a 650 nm) de amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

A transparência dos géis de amido pode ainda ser observada mediante fotografias nas Figuras 20 e 21. Estas fotos evidenciam a existência de diferentes graus de transparência/opacidade entre as amostras.

Quanto a este parâmetro, uma maior ou menor transparência não é indicativo de melhor ou pior qualidade do amido, pois depende da finalidade de uso pretendida. É porem indesejável o fato do nível de qualidade tornar-se desuniforme com o armazenamento.

A avaliação da sinérese do gel de amido extraído durante o armazenamento das raízes não evidenciou al

terações significativas.

Figura 20. Transparência dos géis de amido (a quente) extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

A medida da elasticidade dos géis de amido é apresentada na Figura 22. Após repouso de 24 horas, observa-se que os géis têm sua elasticidade aumentada. No que diz respeito aos tempos de armazenamento, observa-se também certo aumento do parâmetro, representado por picos menos agudos e pela dificuldade do gel em restaurar a forma primitiva do corte.

A retrogradação das pastas de amido pode resultar nos seguintes efeitos: tendência das pastas de amido ao espessamento e ao aumento de viscosidade com o resfriamento e envelhecimento; desenvolvimento de turbidez e opacidade; tendência a formar géis rígidos; formação de "películas" em pastas quentes; formação de agregados insolúveis, que podem precipitar e sinérese de água da pasta (SWINKELS, 1985). No

Figura 21. Transparência dos géis de amido (24 horas após) extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca.

presente experimento, a tendência à retrogradação, quando avaliada a partir de dados do viscograma, mostrou diminuição deste parâmetro com o tempo porém não o suficiente para alterar a opacidade das amostras, que exibiu aumento nesse período ou influenciar a sinérese do gel, que não mostrou comportamento definido com o armazenamento.

De acordo com SWINKELS (1985), os fatores importantes na promoção da retrogradação são: altos teores de amilose, altos teores de lipídeos e pequeno tamanho molecular da amilose. Destes, os dois primeiros não se mostraram significativos com o tempo e o último fator não foi analisado, porém a relação amilose/amilopectina e tendência à retrogradação no tempo, mostraram correlação significativa ($r=-0,830$).

Figura 22. Viscoelasticidade dos géis de amido extraído durante o armazenamento de raízes de mandioca, onde A representa gel a quente e B gel a frio (24 horas após).

Desse modo o efeito do armazenamento sobre a tendência à retrogradação não chega a ser um defeito. Em geral as indústrias de alimentos usam misturas de amido de cereais e raízes para minimizar os efeitos extremos de ambos. Com grande frequência o uso de fécula de mandioca se faz por apresentar géis mais transparentes e mais viscosos.

4.6. Considerações gerais

Uma vez que os fatores genéticos não são os únicos a determinar a suscetibilidade ou resistência de uma dada variedade de mandioca ao armazenamento, mas também sua interação com o ambiente, antes e após a colheita, fica difícil expressar o grau de suscetibilidade absoluta da mesma. Nas condições do presente estudo, a cultivar Branca de Santa Catarina apresentou-se como resistente ao armazenamento. Foram observadas alterações nas raízes, porém não acentuadas, o que pode ter ocorrido pelo fato da temperatura de armazenamento utilizada neste experimento (20°C), média da região centro-sul na época da colheita das raízes, situar-se próxima às condições de refrigeração, visto que foi relatado a ocorrência de transtornos metabólicos nas mesmas a 12°C (CZYHRINCIW & JAFFÉ, 1951). Ressalva-se também que experimento instalado em laboratório ganha na possibilidade de controle das variáveis, porém, por essa mesma razão, distancia-se das condições reais de uma indústria nos processos de colheita, armazenamento e extração.

De um modo geral, as alterações observadas até o 6º dia de armazenamento foram devidas à fisiologia da própria raiz e após esse período, foram ocasionadas também por microrganismos, detectados mediante exame superficial do material. Muito embora alterações fossem evidenciadas no período de armazenamento estudado, não foram suficientes para alterar as propriedades estudadas da fração amido de forma a comprometer seu uso industrial.

Tentativas visando relacionar alterações nas

raízes e no amido com manifestações de sintomas visíveis mostraram que os parâmetros significativos para grau de deterioração foram os mesmos significativos para tempo de armazenamento, além do que alterações foram verificadas mesmo antes do aparecimento de sintomas visíveis.

As variações observadas nas análises realizadas nas raízes devem-se, em parte, ao fato de ser grande a variabilidade apresentada pelas mesmas e para a fração amido, pode-se considerar a citação de GREENWOOD (1976), para quem não é possível obter muita generalização a respeito de amidos, já que os grânulos possuem individualidade bem definida. Para o mesmo autor, a morfologia externa apenas, não é característica suficiente para permitir sua classificação botânica, e cada grânulo em uma população poder ser único e diferir de seus vizinhos em termos de propriedades e estrutura fina.

5. CONCLUSÕES

Da cultivar industrial de mandioca Branca de Santa Catarina armazenada sob as condições do presente estudo (20°C, 60% U.R. e com pequeno número de danos mecânicos), pode-se concluir:

1. A cultivar apresentou-se resistente ao armazenamento.
2. Apesar das raízes exibirem certo grau de deterioração visível, essas manifestações não alteraram de forma comprometedora sua composição química e, principalmente, o teor de amido, componente de interesse industrial das mesmas.
3. Quanto à qualidade (constituição e propriedades) do amido extraído de raízes armazenadas, os parâmetros estudados não apresentaram alterações que pudessem ser consideradas impecilho à sua utilização. Isto porque os padrões nacionais e internacionais de qualidade variam com o destino a ser dado ao amido.
4. A desuniformidade entre lotes de amido, resultante das alterações ocorridas constitui, entretanto, fator negativo sob o aspecto comercial.
5. Apesar das condições utilizadas neste experimento serem diferentes das de indústria, as alterações observadas não possibilitaram definir um limite de utilização em função do armazenamento da matéria-prima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. *Approved methods of the American Association of Cereal Chemists*. St. Paul, 1975.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 12.ed. Washington, 1975. 1094 p.

AVERRE, C.W. Vascular streaking of stored cassava roots. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF TROPICAL ROOT CROPS, 1. , Trinidad, 1967. *Proceedings*. Trinidad, 1967. v.2, p.31-5.

BADENHUIZEN, N.P. Occurrence and developement of starch in plants. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. *Starch, chemistry and technology*. New York, Academic Press, 1965. p.65-103.

BARHAM, H.N. & WAGONER, J.A. Effect of time and conditions of cure on the carbohydrate composition of sweet potatoes and the properties of their starches. *Journal of Agricultural Research*, Washington, 73(7/8):255-80, 1946.

* ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Comissão de Estudos de Documentação. Referências bibliográficas; NB - 66. In: _____. *Normas ABNT sobre documentação*. Rio de Janeiro, 1978. p.13-30.

- BAYBAY, D.S. Storage of some root crops and other perishable farm products. *The Philippine Agriculturists*, Laguna, 10 (9): 423-40, 1922.
- BECK, H. Fécula de mandioca. *Revista de Química Industrial*, Rio de Janeiro, 20 (229): 51-2, 1951.
- BOOTH, R.H. Post-harvest deterioration of tropical root crops; losses and their control. *Tropical Science*, London, 16 (2): 49-63, 1974.
- BOOTH, R.H. Storage of fresh cassava (*Manihot esculenta*). I. Post harvest deterioration and its control. *Experimental Agriculture*, Cambridge, 12 (2): 103-11, 1976.
- BOOTH, R.H. Storage of fresh cassava (*Manihot esculenta*). II. Simple storage techniques. *Experimental Agriculture*, Cambridge, 13: 119-28, 1977.
- BOOTH, R.H.; BUCKLE, T.S.; CARDENAS, O.S.; GÓMES, G.; HERVAS, E. Changes in quality of cassava roots during storage. *Journal of Food Technology*, Oxford, 11 (3): 254-64, 1976.
- CÂMARA, G.M.S.; GODOY, O.P.; MARCOS FILHO, J. Tecnologia da produção. In: CÂMARA, G.M.S.; GODOY, O.P.; MARCOS FILHO, J.; LIMA, U.A. *Mandioca*; produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo, Secretaria da Indústria; Comércio, Ciência e Tecnologia; Piracicaba, FEALQ, s.d. p. 1-44. (Extensão Agroindustrial, 4).
- CARVALHO, V.D.; CHALFOUN, S.M.; HUEU-WANG, S. Armazenamento pós-colheita de mandioca. I. Influência da composição química de raízes de cultivares de mandioca sobre a resistên

- cia a deterioração pós-colheita (fisiológica e microbiológica). *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, 1(1): 15-23. 1983a.
- CARVALHO, V.D.; CHALFOUN, S.M.; JUSTE, E.S.G.; MORAES, A.R. Armazenamento pós-colheita de mandioca. II. Efeito das alterações no grau de deterioração fisiológica na composição físico-química de seis cultivares de mandioca. *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, 1(1): 25-34, 1983b.
- CEREDA, M.P. Determinação de viscosidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 17(1): 15-24, 1983.
- CETESB. *Determinação de cianeto total; método da pirazolona ou nitrato de prata com destilação prévia*. São Paulo, 1978. 12 p. (Normalização técnica, L.5.112).
- CHALFOUN, S.M.; CARVALHO, V.D.; MORAES, A. Armazenamento pós colheita de mandioca. III. Efeito de alterações físico-químicas sobre a resistência de cultivares de mandioca à deterioração fisiológica. *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, 1(1): 35-44, 1983.
- CHEFTEL, J.C. & CHEFTEL, H. Los principales sistemas bioquímicos alimentarios; comportamiento durante os tratamientos. In: _____ *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*. Zaragoza, Acribia, 1976. v. 1., p.43-235.
- CENTRO INTERNACIONAL DE AGRICULTURA TROPICAL. *Cassava program; annual report 1984*. Cali, CIAT, 1985. 248p. (Working document, 1).

- CIACCO, C.F. & CRUZ, R. *Fabricação do amido e sua utilização*. São Paulo, Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152p. (Tecnologia agroindustrial, 7).
- CIACCO, C.F. & D'APPOLONIA, B.L. Functional properties of composite flours containing tuber flour or starch. *Bakers Digest*, Chicago, 51(5): 46-50, 1977.
- CONSELHO NACIONAL DO COMÉRCIO EXTERIOR. *Guia prático de exportação e seus incentivos*; Resolução nº 66. 2. ed. Rio de Janeiro, Edições Aduaneiras, 1971. p.47-63.
- COULTATE, T.P. Carboidratos. In: _____. *Alimentos, química e sus componentes*. Zaragoza, Acribia, 1984. cap.2, p.3-40.
- COURSEY, D.G. & BOOTH, R.H. Post-harvest problems of non-grain staples. *Acta Horticultural*, London, 53:23:33, 1977.
- CZYHRINCIW, N. & JAFFÉ, W. Modificaciones químicas durante la conservación de raíces e tuberculos. *Archivos Venezolanos de Nutrición*. Guatemala, 2(1): 49-67, 1951.
- DANTAS, J.L.L. & CUNHA, M.A.P. A colheita e a pós-colheita de mandioca no Brasil; estudo de caso. *Documentos do Centro Nacional de Pesquisa de Mandioca e Fruticultura*, Cruz das Almas, n.1, 1981. 23p.
- DRUMOND, O.A. Da etiologia de rajas pretas das raízes de mandioca. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 4, Recife, 1953. *Anais*. Recife, Sociedade Botânica do Brasil, 1953. p.57-60.
- EIROA, M.N.U. O controle da qualidade microbiológica dos alimentos. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 49: 1-32, 1977.

EKUNDAYO, J.A. & DANIEL, T.M. Cassava rot and its control. *Transactions of the British Mycological Society*. Cambridge, 61(1): 27-32, 1973.

FERREIRA, M.E. Efeito do armazenamento na composição, cocção e características do amido das raízes de algumas cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). Lavras, 1986. 101 p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura de Lavras).

FRENCH, D. Physical properties of starch. In: KERR, R.W. *Chemistry and industry of starch*. 2. ed. New York, Academic Press, 1968. p. 157-78.

GIACOMETTO, A.P. Amido de carã-de-rama (*Dioscorea bulbifera* L.); propriedades dos grânulos e das pastas. Londrina, 1984. 62 p. (Mestrado - Universidade Estadual de Londrina).

GREENWOOD, C.T. Structure, properties, and amylolytic degradation of starch. *Food Technology*, Chicago, 18(5): 138-44, 1964.

GREENWOOD, C.T. Starch. In: POMERANZ, Y. *Advances in cereal science and technology*. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1976. p. 119-57.

HODGE, J.E. & OSMAN, E.M. Hidratos de carbono. In: FENNEMA, O.R. *Introducción a la ciencia de los alimentos*. Barcelona, Reverté, 1985. v.1, p.48-160.

HUNT, L.A. ; WHOLEY, D.W.; COCK, J.H. Growth physiology of cassava. *Field Crop Abstracts*, Aberystwyth, 30(2):77-91, 1977.

INGRAM, J.S. & HUMPHRIES, J.R.O. Cassava storage; a review. *Tropical Science*, London, 14(2): 131-49, 1972.

- JULIANO, B.O. A simplified assay for milled rice amylose. *Cereal Science Today*, St. Paul, 16(11): 334-40, 1971.
- KATO, M.S.A. & SOUZA, S.M.C. Conservação de raízes após a colheita. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, 13(145): 9-16, 1987.
- KEYA, E.L. & HADZIYEV, D. The use of cassava starch in breadmaking. *Croatica Chemica Acta*, Zagreb, 58(4): 473-89, 1985.
- KIM, S.K.; CIACCO, C.F.; D'APPOLONIA, B.L. Kinetic study of retrogration of cassava starch gels. *Journal of Food Science*, Chicago, 41(5): 1249-50, 1976.
- KITE, F.E.; MAYWALD, E.C.; SCHOCH, T.J. Funcional properties of food starches. *Die Stärke*, Weinheim, 15:131-8, 1963.
- LAZLO, H.; BASSO, L.M.; COELHO, C.M.L. Glicídeos. In: _____. *Química de alimentos; alterações dos componentes orgânicos*. São Paulo, Nobel, 1986. p.44-71.
- LEACH, H.W. & SCHOCH, T.J. Structure of the granule. II. Action of various amylases on granular starches. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 38(1): 34-46, 1961.
- LEACH, H.W. & SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 39(7): 318-27, 1962.
- LEACH, H.W.; MCCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 36(11): 534-44, 1959.

- LEELAVATHI, K.; INDRANI, D. ; SIDHU, J.S. Amylograph pasting behaviour of cereal and tuber starches. *Starch/Stärke*, Weinheim, 39(11): 378-81, 1987.
- LEHNINGER, A.L. Açúcares, polissacarídeos de reservas e pa redes celulares. In:_____. *Bioquímica*. São Paulo, Edgard Blücher, 1976. p. 169-89.
- LORENZI, J.O.; GUTIERREZ, L.E.; NORMANHA, E.S.; CIONE, J. Variação de carboidratos e ácido cianídrico em raízes de mandioca após a poda da parte aérea. *Bragantia*, Campinas, 37(tomo único): 139-44, 1978.
- MACMASTERS, .M.M. Microscopic techniques for determining starch granule properties. In: WHISTLER, R.L. & WOLFRON, M.L., eds. *Methods in carbohydrates chemistry*. New York, Academic Press, 1964. p. 232-42.
- MAERZ, A. & PAUL, M.R. *A dictionary of color*. 2. ed. New York, Mc Graw-Hill, 1950. 208 p.
- MAJUMDER, S.K. Some studies on the microbial rot of tapioca. *Bulletin of Central Food Technological Research*, Mysore, 4(5): 164, 1955.
- MAJUMDER, S.K.; PINGALE, S.V.; SWAMINATHAN, M.; SUBRAHMANYAN, V. Control of spoilage in fresh tapioca tubers. *Bulletin of Central Food Technological Research*, Mysore, 5(5): 108-9, 1956.
- MARRIOTT, J.; BEEN, B.O.; PERKINS, C. The aetiology of vascular discoloration in cassava roots after harvesting: association with water loss from wounds. *Physiologia Plantarum*, Copenhagen, 44(1): 38-42, 1978.

- MARRIOTT, J.; BEEN, B.O.; PERKINS, C. The aetiology of vascular discoloration in cassava roots after harvesting; development of endogenous resistance in stored roots. *Physiologia Plantarum*, Copenhagen, 45(1): 51-6, 1979.
- MAZURS, E.G.; SCHOCH, T.J.; KITE, F.E. Graphical analysis of the Brabender viscosity curves of various starches. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 34(3): 141-52, 1957.
- MEDCALF, D.G. & GILLES, K.A. Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 42(6): 558-68, 1965.
- MONTALDO, A. Vascular streaking of cassava root tubers. *Tropical Science*, London, 15(1): 39-46, 1973.
- MOORTHY, S.N. & RAMANUJAM, T. Variation in properties of starch in cassava varieties in relation to age of the crop. *Starch/Stärke*, Weinheim, 38(2): 58-61, 1986.
- MORAU, M.R.R. & MANO, E.B. Estudo sobre mandioca. *Arquivos de Fermentação*, Rio de Janeiro, 1: 147-77, 1955.
- MOSS, H.J. & MISKELLY, D.M. Variation in starch quality in Australian flour. *Food Technology in Australia*, Sydney, 36(2): 90-1, 1984.
- NOON, R.A. & BOOTH, R.H. Nature of post-harvest deterioration of cassava roots. *Transactions of the British Mycological Society*, Cambridge, 69(2): 287-90, 1977.
- NORMANHA, E.S. & PEREIRA, A.S. Cultura da mandioca. *O Agrônomo*, São Paulo, 15(9): 9-35, 1963.

- ODIGBOH, E.U. & MOHSENIN, N.N. Effects of concentration on the viscosity profile of cassava starch pastes during the cooking-cooling process. *Journal of Texture Studies*, Dordrecht, 5: 441-57, 1975.
- OKE, O.L. Cassava as food in Nigeria. *World Review of Nutrition and Dietetics*, Basel., 9: 227-50, 1968.
- PACHECO, J.A. de C. A cor e a aparência do polvilho para exportação. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, 24: 167-80, 1949.
- PACHECO, J.A. de C. Viscosidade de fécula de variedade de mandioca. *Bragantia*, Campinas, 11(4/6): 133-9, 1951.
- PACHECO, J.A. de C. Alterações de qualidade de fécula durante o armazenamento das raízes de mandioca. *Bragantia*, Campinas, 12(7/9): 297-8, 1952.
- PACHECO, J.A. de C. Alterações do teor de amido durante armazenamento das raízes de mandioca. *Bragantia*, Campinaç, 13(25): 15-6, 1954.
- PADMAJA, G.; BALAGOPAL, C.; POTTY, V.P. Cellulolytic, amylolytic and pectinolytic enzyme activities of deteriorating cassava roots. *Journal of Root Crops*, Trivandrum, 8(1/2): 35-40, 1982.
- PARK, Y.K. Produção de enzimas. In: LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotechnologia; tecnologia das fermentações*. São Paulo, EDUSP, 1975. v.1, p.182-211.
- PARK, Y.K.; BÄR, W.H.; PAPINI, R.S. Relação entre entumescimento, gelatinização e suscetibilidade dos amidos de mandioca e de milho à alfa-amilase bacteriana. *Revista Brasileira de Tecnologia* Brasilia, 2(2): 95-9, 1971.

- PASCHALL, E.F. & ARONS, H.L. Functional behavior of carbohydrates in foods. In: SYMPOSIUM ON FATS AND CARBOHYDRATES IN PROCESSED FOODS, Chicago, 1973. Chicago, American Medical Association, 1973. p.1-7.
- PASSAM, H.C. & NOON, R.A. Deterioration of yams and cassava during storage, *Annals of Applied Biology*, Warwick, 85(3): 436-40, 1977.
- PLUMBLEY, R.A.; HUGHES, P.A.; MARRIOTT, J. Studies on peroxidases and vascular discoloration in cassava root tissue. *Journal of Science and Food Agriculture*, London, 32(7): 723-31, 1981.
- RASPER, V. Investigation on starches from major starch crops in Ghana. III. Particle size and particle size distribution. *Journal of Science and Food Agriculture*, London, 22(11): 572-80, 1970.
- RICHARDSON, T. Enzimas. In: FENNEMA, O.R. *Introducción a la ciencia de los alimentos*. Barcelona, Reverté, 1985. v.1, p.331-401.
- RICKARD, J.E. El deterioro en las raíces de yuca cosechada. *Yuca-Boletín Informativo*, Cali, 8(2): 3, 1984.
- RICKARD, J.E. Physiological deterioration of cassava roots. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Oxford, 36(3): 167-76, 1985.
- RICKARD, J.E. & COURSEY, D.G. Cassava storage. I. Storage of fresh cassava roots. *Tropical Science*, London, 23(1): 1-32, 1981.
- RICKARD, J.E. & GAHAN, P.B. The development of occlusions in cassava (*Manihot esculenta*) root xylem vessels. *Annals of*

- Botany*, London, 52: 811-21, 1983.
- RICKARD, J.E.; MARRIOTT, J.; GAHAN, P.B. Occlusions in cassava xylem vessels associated with vascular discoloration. *Annals of Botany*, London, 43(4): 523-6, 1979.
- ROCHA, J.L.V. & SPAGNOL, W.A. Frutas e hortaliças. In: NUNES FILHO, L.C., coord. *Armazenamento de gêneros de produtos alimentícios*. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, s.d. p.227-71.
- ROSENTHAL, F.R.T. A cultura da mandioca. *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia*, Rio de Janeiro, 9(10): 27-36, 1976.
- ROSENTHAL, F.R.T. & ESPINDOLA, L. The mucunã (*Dioclea malacocarpa*), the properties of the starch. *Die Stärke*, Weinheim, 21(10): 262-6, 1969.
- ROSENTHAL, F.R.T.; BARBOSA, C.M.; MELLO, A.P.; SILVA, S.M.O. Amidos de mandioca. 1. Características dos grânulos de 11 variedades procedentes do estado de Minas Gerais. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, 44(1): 55-60, 1972.
- ROSENTHAL, F.R.T.; MELLO, A.P.; PELEGRINO, S.L.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca. 2. Estudos de estrutura em variedades de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Tecnologia*, Brasília, 4 (1/2): 7-17, 1973.
- ROSENTHAL, F.R.T.; ESPINDOLA, L.; TELLES, A.M.P.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca. 4. Principais variedades da região de Bragantina (Pará). *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia*, Rio de Janeiro, 7(2): 28-40, 1974a.

- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T.; ESPINDOLA, A.M.C.; JOCHIMEK, M. R. Structure of starch granules. Part 3. Some considerations on Leguminosae and Tuberosae. *Die Stärke*, Weinheim, 26(2): 50-6, 1974b.
- ROSENTHAL, F.R.T.; LIMA, J.A.; ESPINDOLA, L.; NAKAMURA, T. Indústria de amido de mandioca no Brasil. *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia*, Rio de Janeiro, 9(10): 2-16, 1976.
- ROSENTHAL, F.R.T.; GHIOTTI, A.M.T.; NAKAMURA, L.M.K.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca; variedades precoces do estado do Pará. *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia*, Rio de Janeiro, 10(15/16): 25-34, 1977.
- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, L.M.K.; GHIOTTI, A.M.T.; NAKAMURA, T. Amidos de mandioca; algumas variedades do estado de São Paulo. *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia*, Rio de Janeiro, 12(21): 9-26, 1979.
- ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, L.M.K.; GHIOTTI, A.M.T.; ESPÍNDOLA, L.; NAKAMURA, T. Amido de mandioca; influência da maturação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 1º, Cruz das Almas, 1979. *Anais*. Brasilia, EMBRAPA, 1981. v.1, p.459-81
- SCHOCH, T.J. Swelling power and solubility of granular starches. In: WHISTLER, R.L. ed. *Methods in carbohydrate chemistry*. New York, Academic Press, 1964. v.4, p.106-8.
- SCHOCH, T.J. & LEACH, H.W. Determination of absolute density-liquid displacement. In: WHISTLER, R.L., ed. *Methods in carbohydrate chemistry*. New York, Academic Press, 1964. v.4, p.101-3.

- SCHOCH, T.J. & MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 45(6): 564-73, 1968.
- SCHOLZ, H.B.W. Testes sobre armazenagem de raízes integrais em estado natural. In: BANCO DO NORDESTE DO BRASIL. Pesquisas tecnológicas sobre a mandioca. Fortaleza, BNB, 1972. p.79-92.
- SEKERKA, I. & LECHNER, J.F. Potentiometric determination of low levels of simple and total cyanides. *Water Research*, Oxford, 10: 479-83, 1976.
- SILVA, D.J. *Análise de alimentos; métodos químicos e biológicos*. Viçosa, Imprensa Universitária, 1981, 166 p.
- SILVEIRA, S.B. & CEREDA, M.P. A fécula de mandioca (polvilho doce): padrões e qualidade para mercado interno e exportação. *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, 6 (1) : 7-15, 1987.
- SMITH, P.S. Food starches and their uses. *Report of New York State Agricultural Experimental Station*, New York, (53): 34-42, 1984.
- SNEDECOR, G.W. & COCHRAN, W.G. *Statistical methods*. 6.ed. Ames, Iowa State University, 1974. 593 p.
- SUBRAMANYAM, H. & MATHUR, P.B. Effect of a fungicidal wax coating on the storage behaviour of tapioca roots. *Bulletin of Central Food Technological Research Institute*, Mysore, 5:110-1, 1956.
- SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. *Starch/Stärke*, Weinheim, 37(1): 1-5, 1985.
- VILELA, E.R. & FERREIRA, M.E. Tecnologia de produção e utilização do amido de mandioca. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, 13 (145): 69-74, 1987.

- VITTI, P. Variedades de mandioca para fins industriais.
Cotetânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1: 229-40, 1965/66.
- WANG, S.H.; CARVALHO, V.D.; CHALFOUN, S.M. Armazenamento pós colheita de mandioca. V. Influência de polifenoloxidase na deterioração fisiológica. *Revista Brasileira de Mandioca*, Cruz das Almas, 2(1): 17-20, 1983.
- WHEATLEY, C. & GÓMEZ, G. Evaluation of some quality characteristics in cassava storage roots. *Qualitas Plantarum Plant Foods for Human Nutrition*, Netherlands, 35(2): 121-9, 1985.
- WHEATLEY, C.; LOZANO, C.; GÓMEZ, G. Deterioración postcosecha y almacenamiento de raíces de yuca. In: *Yuca*, investigación, producción y utilización. Cali, CIAT/PNUD, 1982. p.493-513.
- WHITAKER, J.R. The glycoside hydrolases. In: _____.
Principles of enzymology for the food sciences. New York, Marcel Dekker, 1972. p.434-65.
- WOOTTON, M. & BAMUNUARACHCHI, A. Water binding capacity of comercial produced native and modified starches. *Starch/Stärke*, Weinheim, 30(9): 306-9, 1978.
- WOSIACKI, G. & CEREDA, M.P. Characterization of pinhão starch. Part I. Extraction and properties of the starch granules. *Starch/Stärke*, Weinheim, 37(7): 224-7, 1985.
- YOSHIDA, S.; FORNO, D.A.; COCK, J.H.; GOMEZ, K.A. Determination of sugar and starch in plant tissue. In: _____. *Laboratory manual for physiological studies of rice*. 2.ed. Manila, Internacional Rice Research Institute, 1972. p.38-41.
- ZIEMBA, J.V. Food starches. *Food Engineering*, New York, 37(10): 71-9, 1965.