

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO NAS ISOTERMAS
DE SORÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO
BISCOITO DE POLVILHO**

KELLY MENEZES RIBEIRO

2006

KELLY MENEZES RIBEIRO

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO NAS ISOTERMAS DE SORÇÃO E
CARACTERÍSTICAS DO BISCOITO DE POLVILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Alimentos Stricto Sensu para a obtenção do
título de “Mestre”.

Orientadora

Profa. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2006**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Ribeiro, Kelly Menezes

Efeito da composição nas isotermas de sorção e características do biscoito de polvilho / Kelly Menezes Ribeiro. -- Lavras : UFLA, 2006.

159p. : il.

Orientador: Fabiana Queiroz Ferrua.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Biscoito de polvilho. 2. Polvilho azedo. 3. Amido. 4. Isotermas de sorção. 5. Microscopia. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-664.752

KELLY MENEZES RIBEIRO

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO NAS ISOTERMAS DE SORÇÃO E
CARACTERÍSTICAS DO BISCOITO DE POLVILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos Stricto Sensu para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 20 de fevereiro de 2006

Profa. Dra. Joelma Pereira

UFLA

Prof. Dr. Augusto Ramalho de Moraes

UFLA

Profa. Dra. Maria Cristina Antun Maia

UFRJ

**Profa. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua
UFLA
(Orientadora)**

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2006**

“Mas os que confiam no Senhor recebem sempre novas forças. Voam nas alturas como águias, correm e não perdem as forças, andam e não se cansam”.
(Isaias 40:31)

Deus, Senhor da minha vida.

DEDICO

Aos meus pais, Manuel e Maria das Graças, pelo amor incondicional.

Às minhas irmãs, Deise e Gisele, pelo carinho, orações e incentivo.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas vitórias alcançadas.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, apoio nas horas mais difíceis que me propiciaram mais esta conquista, o meu mais sincero agradecimento.

Às minhas irmãs Deise e Gisele, por não me deixarem desistir e pelas palavras que me fizeram seguir em frente.

Ao Elton Luciano Mafra, meu namorado, pelo grande amor a mim dedicado e pelas sábias palavras nas horas de aflição e desânimo que renovavam minhas forças para continuar e alcançar mais essa vitória.

Ao meu amado pastor Erlandi de Souza e sua família, pelo amor, conselho e auxílio, principalmente nos momentos mais difíceis.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

À Profª. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua, pela orientação, atenção, confiança e valiosa contribuição.

À Profª. Dra. Joelma Pereira, pela co-orientação, disponibilidade, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Augusto Ramalho de Moraes, pela co-orientação, sugestões e apoio nas análises estatísticas.

Aos Professores Dra. Joelma Pereira (Laboratório de Grãos e Cereais), Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas e Dr. Luiz Carlos de Oliveira Lima

(Laboratório de Análise de Produtos Vegetais), Dra. Roberta Hilsdorf Piccoli (Laboratório de Microbiologia), Dr. João José (Laboratório de Geofísica), Dr. Eduardo Alves (Laboratório de Microscopia), Dr. Roberto Alves Braga Júnior (Laboratório de Óptica e Laser) pela colaboração.

Às laboratoristas Tânia, Tina, Sandra e Mércia, pelo auxílio na realização das análises.

À amiga e companheira Larissa Ferreira, pela colaboração durante todo o experimento e pela amizade.

Aos colegas Washington Azevêdo, Daniela Caetano, Ellem Waleska, Kelen, Luiz José e Nélio, pela amizade, convivência, sugestões e ajuda incondicional durante a condução deste trabalho.

Aos graduandos Lara, Fausto, Daniel e Janyelle, pela colaboração na etapa final do experimento.

Aos pós-graduandos Leonardo e Túlio, pelo auxílio na condução das análises empregando o raio laser.

Aos irmãos da Primeira Igreja Batista de Lavras, pelas orações e carinho que me sustentaram em todo o tempo.

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o alcance de mais esta conquista.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE SÍMBOLOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	04
2.1 Amido.....	04
2.1.1 Estrutura do amido.....	05
2.2 Transição Vítreas.....	07
2.3 Propriedades do amido.....	12
2.3.1 Gelatinização do amido.....	12
2.3.2 Retrogradação do amido.....	15
2.4 Biscoito de Polvilho.....	18
2.5 Ingredientes do biscoito de polvilho.....	19
2.5.1 Polvilho azedo.....	20
2.5.2 Água.....	22
2.5.3 Sal.....	22
2.5.4 Óleos e gorduras.....	23
2.6 Textura.....	24
2.7 Cor.....	25
2.8 Densidade do biscoito.....	25
2.9 Isoterma de sorção.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	30

3.1 Matéria-prima.....	30
3.2 Formulação e preparo dos biscoitos de polvilho.....	30
3.3 Análises químicas	32
3.3.1 Teor de umidade.....	33
3.3.2 Extrato etéreo	33
3.3.3 Proteína	33
3.3.4 Cinzas.....	33
3.3.5 Fibra bruta	34
3.3.6 Fração glicídica (extrato não-nitrogenado).....	34
3.4 Caracterização do biscoito de polvilho	34
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.4.2 Método óptico de raio laser.....	35
3.4.3 Análise de cor.....	36
3.4.4 Determinação da densidade.....	37
3.5 Equilíbrio higroscópico.....	38
3.5.1 Obtenção e determinação das cinéticas e isotermas de sorção...38	
3.6 Delineamento experimental	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Análise química.....	44
4.1.1 Teor de umidade.....	44
4.1.2 Extrato etéreo	45
4.1.3 Proteína	46
4.1.4 Fibra bruta	46
4.1.5 Cinzas (Resíduo mineral fixo)	47
4.1.6 Fração glicídica.....	49
4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	51

4.3 Análise utilizando o raio laser.....	62
4.4 Análise de cor.....	64
4.5 Densidade.....	67
4.6 Equilíbrio higroscópico.....	70
4.7 Cinética de sorção	76
4.8 Ajuste das isothermas.....	90
4.9 Efeito dos ingredientes nas isothermas	114
4.9.1 Efeito dos sal.....	114
4.9.2 Efeito da gordura.....	121
4.9.3 Efeito da água.....	127
4.10 Efeito da temperatura nas isothermas	133
5 CONCLUSÕES	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
ANEXOS	149

LISTA DE SÍMBOLOS

GV	gordura vegetal;
a, b, c, d	constantes;
K	constante de GAB;
C	constante de BET;
<i>P</i>	erro médio relativo (%);
<i>e_{ave}</i>	média dos resíduos;
<i>RMSE</i>	raiz quadrada do erro médio;
<i>R</i> ²	coeficiente de determinação;
<i>a_w</i>	atividade de água;
<i>X_e</i>	teor de umidade no equilíbrio (g água/100 g sólidos secos);
<i>X_m</i>	teor de umidade na monocamada (g água/100 g sólidos secos);
<i>T_g</i>	temperatura de transição vítrea;
<i>T_m</i>	temperatura de fusão de cristais;
ΔE^*	diferença de cor.

RESUMO

RIBEIRO, Kelly Menezes. **Efeito da composição nas isotermas de sorção e características do biscoito de polvilho**, 2006. 159p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, MG.*

O biscoito de polvilho é um produto crocante, tendo como matéria-prima básica o polvilho azedo. Depois do assamento, de acordo com o seu teor de umidade final, o biscoito encontrar-se-á no estado vítreo. Dependendo das condições de armazenamento, ele pode sofrer alterações devido à sorção de umidade, como, por exemplo, alteração da textura, reduzindo a sua vida de prateleira. O presente trabalho objetivou estudar o efeito da composição e das condições de armazenamento (temperatura e umidade relativa) na estabilidade do biscoito de polvilho. O experimento foi conduzido nos Laboratórios de Microestrutura de Alimentos e no de Grãos e Cereais, do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, MG. No estudo do efeito da composição dos biscoitos na cinética e isoterma de sorção e nas análises físico-químicas foram empregadas oito formulações diferentes para o preparo destes. Nestas, utilizou-se a mesma porcentagem de polvilho, sendo analisado o efeito das variáveis: água, gordura e sal em relação à quantidade de polvilho, utilizando-se um planejamento fatorial 2^3 . A cinética e as isotermas foram obtidas empregando-se oito umidades relativas de armazenamento a 14°C, 30°C e 40°C. As diferentes formulações empregadas no preparo dos biscoitos afetaram a cor e as propriedades físico-químicas destes biscoitos. O modelo de Peleg foi o que melhor se ajustou na faixa de temperatura e umidade relativa estudada. A elevação do teor de sal e de água tornou os biscoitos de polvilho, em

*Comitê Orientador: Profa. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Orientadora), Profa. Dra. Joelma Pereira – UFLA e Prof. Dr. Augusto Ramalho de Moraes – UFLA.

geral, mais instáveis durante o seu armazenamento, e a elevação do teor de gordura vegetal contribuiu para o aumento da estabilidade destes. Os biscoitos armazenados às temperaturas de 14°C e 30°C foram mais estáveis que os armazenados a 40°C, para uma mesma umidade relativa. Concluiu-se que a composição do biscoito e as condições de armazenamento destes afetam a estabilidade destes durante a sua vida de prateleira.

ABSTRACT

RIBEIRO, Kelly Menezes. **Effect of composition on the sorption isotherms and characteristics of sour manioc flour biscuits**, 2006. 159p. Dissertation (Master's in Food Science) - Federal University of Lavras, MG. *

The sour manioc biscuit is a crispy product, having as a basic raw material, sour manioc flour. After baking, according to its final moisture content, the biscuit will be in the vitreous state. Depending on the storage conditions it can suffer alterations through moisture adsorption, as, for instance, alteration of the texture, reducing its shelf-life. This present work aimed to study the effect of the composition and storage conditions (temperature and relative humidity) on the stability of the manioc flour biscuit. The experiment was done in the Laboratories of Food Microstructure and of Grains and Cereals, in the Food Science Department at The Federal University of Lavras, MG. In the study of the effect of the composition of the biscuits on kinetics and sorption isotherm and on the physical-chemistries analyses, eight different formulations were used for their preparation. In these, the same percentage of sour manioc flour was used, being analyzed the effect of the variables: water, fat and salt in relation to the amount of sour manioc flour, a 2³ factorial plan was used. The curve of the kinetics and the isotherms was obtained using eight storage relative humidities at 14°C, 30°C and 40°C. The different formulations used in the preparation of the biscuits affected the color and physical-chemical properties of these biscuits. The model Peleg was the one that better it was adjusted for whole range of temperatures and relative humidities studied. The elevation of the salt and water

*Guidance Commite: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Adviser), Joelma Pereira – UFLA and Augusto Ramalho de Morais – UFLA.

content made the sour manioc biscuits, in general, more unstable during their, and the elevation of the vegetable fat content contributed to the increased stability of the biscuits.

The biscuits stored the temperatures of 14°C and 30°C were more stable than those stored at 40°C at the same relative humidity. It is concluded that the composition of the biscuits and the storage conditions affect their stability during their shelf-life.

INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia de alimentos contemporâneos têm procurado atender aos anseios e necessidades dos seus consumidores. O consumidor atual está preocupado com a questão da qualidade de vida, em que diversos aspectos são considerados, tais como: produto com menor quantidade possível de aditivos prejudiciais à saúde ou ausência destes, alimentos mais próximos ao natural, com vida de prateleira adequada, segurança alimentar, comercializados em diferentes porções e com boas qualidades sensoriais.

Um grande desafio é o aumento da estabilidade de um produto diante das reações que provocam alterações neles, como as alterações na textura do alimento. Por exemplo, em produtos como o biscoito de polvilho, a crocância está relacionada com a sua qualidade, perdendo esta característica ao adsorver umidade e tornando-se amolecido, sendo rejeitado pelo consumidor.

O biscoito de polvilho é um exemplo de produto crocante, típico de alguns estados do Brasil, tendo como matéria-prima básica o polvilho azedo. Sua produção consiste basicamente do escaldamento do polvilho azedo, mistura e adição de água, sal e gordura, modelagem da massa e posterior assamento. Uma vez que a remoção de água é muito rápida, e de acordo com seu teor de umidade final, o biscoito, ao término do seu processo de assamento, provavelmente, encontrar-se-á no estado vítreo, o qual influencia na crocância característica do produto. No entanto, dependendo das condições de armazenamento, como por exemplo, temperatura, umidade relativa, ele pode sofrer alteração por meio da sorção de umidade e, assim, ocorrer uma maior

mobilidade das moléculas, passando do estado vítreo para o gomoso (fenômeno conhecido como transição vítrea). Neste estado, ocorrem alterações na qualidade do produto, entre estas, a perda da crocância característica, alteração da microestrutura, além de se tornar um meio mais propício para o crescimento microbiano, reduzindo a sua vida de prateleira.

De 1955 a 1985, propriedades termodinâmicas, como atividade de água (a_w) e isotermas, receberam grande atenção como a principal ferramenta na predição e controle da estabilidade de alimentos. No entanto, a importância da mobilidade molecular (translacional e rotacional) e os fenômenos relacionados (transição vítrea, colapso, etc.) têm aumentado devido à sua relação causal com as modificações observadas nas propriedades limitadas pela difusão (Fennema, 1996).

Sabe-se que este fenômeno da transição vítrea pode ser influenciado por diversos fatores, inclusive pela formulação do produto e, principalmente, pelo seu teor de umidade e pela temperatura de armazenamento. Conhecer a influência dos ingredientes do biscoito de polvilho e da temperatura de armazenamento na sua estabilidade física é o primeiro passo para tentar controlar a textura do produto final e obterem-se produtos mais estáveis.

Assim, o presente trabalho teve como objetivos:

- a) avaliar o efeito da formulação na cor e propriedades físico-químicas do biscoito de polvilho;
- b) avaliar a influência das diferentes formulações na isoterma e na cinética de sorção para o biscoito de polvilho em diferentes temperaturas;

- c) avaliar o ajuste da isoterma de sorção, empregando diferentes modelos matemáticos;
- d) verificar a interferência dos ingredientes da formulação na estabilidade do biscoito durante o seu armazenamento;
- e) observar a mobilidade molecular do biscoito assado para uma formulação, durante o armazenamento, em diferentes umidades relativas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Amido

O principal componente das raízes de mandioca e dos seus derivados é o amido (Normanha, 1982), que é um carboidrato.

Convencionou-se designar amido ao produto obtido dos grãos, sementes e dos frutos, enquanto fécula se refere ao originado das raízes, tubérculos, rizomas. Assim, são designados: amido de arroz, de milho, de trigo, de banana, e fécula de batata, de mandioca, de araruta, de cará e de inhame, etc. (Normanha, 1982).

O Brasil é o segundo produtor mundial de mandioca juntamente com a Tailândia, sendo a Nigéria o primeiro país produtor. A produção nacional de mandioca em 2004 foi de 23.781.480 toneladas, sendo cultivadas, em todos os estados brasileiros, constituindo-se o nono produto agrícola do país e o sexto em valor de produção (CNPMP/Embrapa, 2004).

O segmento da fécula pode ser dividido em dois subsegmentos: um de fécula nativa e polvilho azedo, obtido do processamento da raiz e outro de amidos modificados, que pode ser realizado a partir da fécula nativa ou do “leite de mandioca”, que consiste na fécula antes da secagem (Gameiro et al., 2003).

A indústria de fécula nativa apresenta as principais características de um mercado concorrencional, ou seja: a tecnologia está acessível aos interessados, o número de empresas vem crescendo ao longo do tempo, o produto das empresas é praticamente homogêneo e é considerado fácil entrar nesse mercado, ou seja, o investimento não é considerado barreira à entrada de novas empresas (Gameiro et al., 2003).

2.1.1 Estrutura do amido

O amido é biossintetizado como um grânulo no qual regiões cristalinas são intercaladas entre uma matriz amorfa contínua (French, 1984). Estes grânulos são insolúveis em água fria, com formas e tamanhos variados, característicos da origem botânica. Os grânulos de amido são esferocristais que consistem de 90% de polissacarídeos e cerca de 10% de água, junto com traços de lipídeos e proteínas. Os componentes dos polissacarídeos são os polímeros amilopectina e amilose, compreendendo cerca de 75% e 25%, respectivamente. Estas porcentagens podem variar dependendo da fonte do amido. Assim, os teores de amilose para diferentes tipos de amido são: milho, 22% a 28%; trigo, 17% a 27%; sorgo, 23% a 28%; cevada, 24% a 27%; aveia, 23% a 24%; arroz, 16% a 17%; centeio, 27% e milho céreo 0%.

A amilopectina é um polissacarídeo altamente ramificado composto de cerca de 100.000 unidades de glicose unidas entre si por ligações α 1-4 e α 1-6 e a amilose é um polissacarídeo essencialmente linear, composto de cerca de 4.000 unidades de glicose unidas entre si por ligações α 1-4 (Roos, 1992).

O modo preciso pelo qual os polímeros de amido são arrançados dentro dos grânulos é, ainda, incerto. Embora a amilopectina seja altamente ramificada, este polímero é o componente cristalino predominante nos grânulos de amido. Os aglomerados de ramificações curtas na amilopectina estão no estado cristalino como duplas hélices e, então, formam regiões ordenadas num processo que pode ser facilitado pelo fato de que as moléculas têm uma estrutura como um disco plano (Liu et al., 1991).

Uma simples macromolécula de amido pode ter segmentos helicoidais ou, de outro modo, ordenados em um ou mais segmentos enrolados-aleatórios

em uma ou mais regiões amorfas. Desse modo, as partículas de amido nativas ocorrem na forma de um polímero semicristalino, com uma estrutura tipo micelas-frangeadas (Figura 1) (Liu et al., 1991).

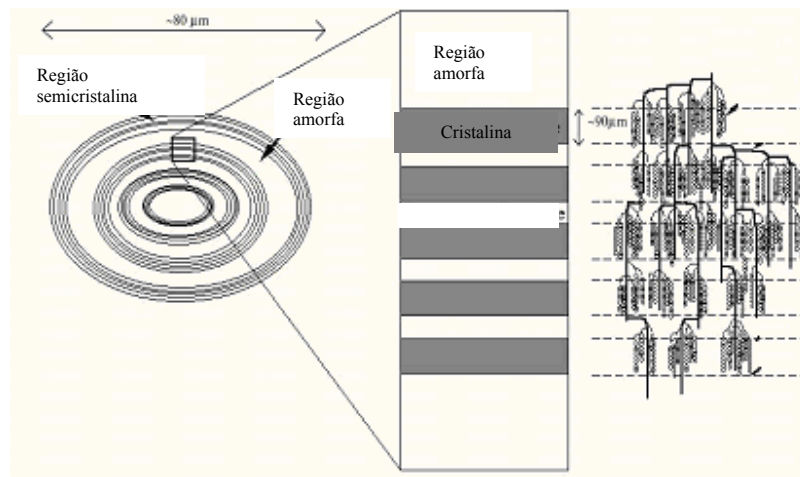


FIGURA 1 Estrutura do grânulo de amido (Donald, 2005).

Desse modo, as regiões cristalinas nos grânulos de amido são aquelas de amilopectina parcialmente cristalinas. As regiões amorfas contêm amilose linear e pontos ramificados de amilopectina. A ordem molecular no interior do grânulo de amido pode ser desmembrada pela gelatinização, que freqüentemente ocorre como resultado da fusão das regiões cristalinas (Roos, 1995b).

As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água. É por esse motivo que o grânulo de amido exibe uma capacidade limitada de absorção de água (Ciacco & Cruz, [19--?]).

2.2 Transição vítrea

A maioria dos produtos com teor de umidade reduzido é parcialmente ou completamente amorfa. A matriz amorfa pode existir como uma estrutura vítrea altamente viscosa ou como uma estrutura gomosa mais líquida, e a mudança do estado vítreo para o estado gomoso ocorre a uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea (Tg) (Ahmed et al., 2005). Tg é específico do produto (Roos & Karel, 1991a; Slade & Levine, 1991) e é função do teor de umidade.

A maior consequência da transição vítrea é o aumento da mobilidade molecular e do volume livre acima da temperatura de transição de vítrea (Tg), podendo resultar em mudanças físicas e físico-químicas significativas nos produtos (Slade & Levine, 1991).

Quando um alimento é congelado e ou reduzido, o teor de umidade, sob condições nas quais parte deste é convertido a um estado vítreo, a mobilidade molecular é grandemente reduzida e as propriedades limitadas por difusão tornam-se estáveis. É importante notar o termo qualificando “limitado por difusão”. A mobilidade molecular corresponde a uma propriedade cinética,

principalmente aplicada a alimentos de teores de umidade baixos e intermediários, no qual a mobilidade difusional dos reagentes é mais ou menos restrita e onde a água age como um plasticida dos compostos amorfos (Anese et al., 1996). Segundo Fennema (1996), a maioria das mudanças nas propriedades físicas é limitada por difusão, mas, algumas propriedades e reações são controladas mais pela reatividade química do que pela difusão.

Estruturas amorfas ou parcialmente amorfas são formadas em vários processos como concentração, desidratação, extrusão e congelamento. Estes processos, em geral, são rápidos e as moléculas não têm tempo suficiente para organizarem-se em estruturas mais estáveis, cristalinas. Conforme ocorre a remoção da água (por evaporação ou por cristalização, no congelamento) aumenta-se a viscosidade do produto e as moléculas perdem a capacidade de moverem-se. Ao atingir uma determinada condição, em que o movimento molecular torna-se restrito, um sólido vítreo amorfo é formado, sendo denominado de estado vítreo. Sob aquecimento ou adição de plasticida (por exemplo, água) a mobilidade do polímero amorfo aumenta e o material torna-se flexível ou gomoso. Por sua vez, o estado gomoso é um estado de equilíbrio instável (Chung & Lee, 1991).

Em alimentos, o estado físico e a estabilidade estão relacionados com as transições físicas e também pela mobilidade molecular nas várias fases (Roos et al., 1996).

A cristalização de materiais amorfos no estado vítreo está cineticamente impedida. A cristalização ocorrerá acima da T_g e abaixo da temperatura de fusão dos cristais (T_m).

No amido tem-se uma estrutura semicristalina. A fusão dos cristais é uma transição de primeira ordem que apresenta variações bruscas na entalpia, entropia e volume.

A temperatura de transição vítrea, na maioria dos componentes do alimento solúveis em água (carboidratos ou proteínas), geralmente é alta e aumenta com o aumento da massa molecular do componente para uma série homóloga (Slade & Levine, 1988b).

A determinação da temperatura de transição vítrea é mais complicada em alimentos por causa da sua complexidade química e microestrutural. A transição vítrea freqüentemente ocorre em uma extensa faixa de temperatura, devido à larga distribuição dos tempos de relaxação e ou das transições incompletas que correspondem às diferentes fases em mistura de vários componentes (Ahmed et al., 2005).

A medida da transição vítrea em alimentos está baseada nas alterações físicas que ocorrem durante a passagem do estado vítreo para o gomoso. O analisador diferencial térmico (ADT) é um equipamento que mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Mudanças na amostra, tais como fusão, solidificação e cristalização, são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento na linha base. O uso principal do ADT é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ou de segunda ordem, entre outros (Wendhausen, [19--?]).

Calorimetria diferencial de varredura é o método mais utilizado por pesquisadores da área para detectar a transição vítrea e medir a mudança no calor específico da amostra quando esta é sujeita a um aumento constante da sua temperatura podendo ser visualizada por meio de um termograma. Outra forma de medir a transição vítrea é pela determinação das propriedades mecânicas da amostra durante o aquecimento da mesma, feito por equipamentos tipo analisador mecânico térmico, analisador mecânico dinâmico, analisador térmico mecânico dinâmico e até máquina de prova universal como o instron. Atualmente existem outras técnicas como o ressonância magnética nuclear (NMR), ressonância de giro de elétron (ESR, que mede o aumento da mobilidade molecular) e analisador termodielétrico, que mede alterações nas propriedades dielétricas da amostra (Baroni, 1997).

A transição vítrea em alimentos tem importância fundamental, visto que tem sido intimamente relacionada com a preservação de fatores de qualidade destes produtos. Muitos exemplos no domínio da ciência e tecnologia de alimentos têm sido relatados, ilustrando que a transição vítrea pode ser utilizada para interpretar, com maior ou menor sucesso, transformações que ocorrem no processamento e na estocagem de produtos alimentícios e de materiais biológicos de baixa umidade. Este conceito é de interesse, principalmente, para as indústrias alimentícias que utilizam processos de desidratação, forneamento ou processos a baixas temperaturas (Collares, 2002).

Alimentos de baixa umidade, incluindo biscoitos e massas, possuem uma matriz amorfa que pode passar pela transição vítrea, tendo-se um grande efeito nas suas propriedades físicas, afetando atributos de qualidade como estabilidade, textura, liberação de sabor e deterioração enzimática (Noel et al., 1990).

O estado físico de um produto define a sua textura, fundamental no consumo. Em muitos alimentos desidratados, por exemplo, deseja-se uma crocância característica, típica de produtos no estado vítreo. A determinação das propriedades do estado deste produto, em função da temperatura e da concentração de água, fornece informações valiosas no estabelecimento da formulação, processamento, embalagem e estocagem para que seja evitada a mudança de estado (vítreo-gomoso), mantendo o alimento na forma desejada para o seu consumo (Roos & Karel, 1991b).

A transição vítrea pode ocorrer também em sistemas água-amido. Para o amido puro, a temperatura precisa em que ocorre a transição vítrea é incerta devido à degradação térmica do polímero seco, que impossibilita a medida da Tg. A Tg diminui cerca de 6 K para cada 1% de água até 10% de adição de água. Uma vez que o teor de umidade alcance cerca de 20%, o amido é plasticizado à temperatura ambiente (Levievre & Liu, 1994).

De acordo com Chung et al. (2002), a temperatura de transição vítrea, assim como os calores específicos de amidos, quando a umidade é limitada, depende do fato de este amido ser nativo ou gelatinizado. Chung et al. (2002) determinaram a influência do teor de umidade na temperatura de transição vítrea para o amido de arroz nativo e gelatinizado: sob condições de umidade baixa, obtiveram valores de Tg, para o amido nativo, maiores que para o amido gelatinizado. Segundo os pesquisadores o amido nativo é parcialmente cristalino e, então, a magnitude da sua região amorfa é menor do que a do amido gelatinizado. Para elevados teores de umidade, o efeito da restrição dos cristais é reduzido na presença de água, que age como um plasticida.

A influência das transições físicas nas propriedades mecânicas dos componentes tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas. Chevallier

et al. (2002) tentam dar uma idéia do estado físico dos principais componentes do biscoito elaborado com amido de trigo durante o forneamento, comparando a curva de temperatura versus teor de umidade de biscoito de farinha de massa rápida, durante o forneamento, e a curva de transição vítrea dos principais componentes do biscoito, ou seja, amido, prolamina e sacarose. Os pesquisadores sugerem que, durante o forneamento do biscoito, com a diminuição do seu teor de umidade, a fase amorfa dos grânulos de amido torna-se vítrea aproximadamente quando o teor de umidade alcança 12,3% em base úmida, e a temperatura do biscoito é inferior à Tg do amido. As proteínas tornar-se-iam vítreas num teor de umidade de 3,2% em base úmida e a sacarose, devido à sua Tg baixa, não sofre a transição vítrea durante o forneamento, mas apenas durante o período de resfriamento.

2.3 Propriedades do amido

O amido é um dos polissacarídeos em alimentos com diversas aplicações. Para caracterizá-lo é importante conhecer o seus estados moleculares, os quais são representados pela relação amilose/amilopectina, pela distribuição do peso molecular, pela cristalinidade e pelas interações intermoleculares coexistindo com outras substâncias. Esses estados moleculares afetam as propriedades físicas do amido, tais como gelatinização, retrogradação, envelhecimento, propriedade de pasta, etc., as quais são muito importantes na determinação da funcionalidade do amido e suas aplicações (Chaiwanichsiri et al., 2001).

2.3.1 Gelatinização do amido

A gelatinização é uma das mais importantes propriedades físicas para caracterizar o amido. Tem sido definida como a transição de fase dos grânulos

de amido de um estado de ordem para um estado de desordem durante o aquecimento em excesso de água (Hermansson & Svegmärk, 1996).

Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida, ocorre uma série de mudanças irreversíveis dentro dos grânulos, que inicia quando uma temperatura crítica é atingida, conhecida como “temperatura de gelatinização”, em que a birrefringência começa a desaparecer. O grânulo começa a inchar, aumentando a sua viscosidade (Leach, 1965 e French, 1975).

Grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas sofrem alterações quando aquecidos: eles incham e os cristais tornam-se desordenados. Segundo Atwell et al. (1988), a gelatinização de amido é definida como um colapso (rompimento) da ordem molecular dentro do grânulo de amido, manifestado por mudanças irreversíveis, tais como umedecimento, fusão dos cristais nativos, perda de birrefringência e solubilização do amido. A temperatura inicial de gelatinização e a faixa na qual estes fenômenos ocorrem são governadas pela concentração de amido, método de observação, tipo de grânulo, e pela heterogeneidade dentro do grânulo de amido sob observação. A faixa da temperatura de gelatinização é, geralmente, de 5°C a 10°C. Roos (1992) considera a gelatinização como um processo de fusão em não equilíbrio que ocorre durante aquecimento do amido na presença da água.

Segundo Ciacco & Cruz ([19--?]), a gelatinização é um processo no qual o aquecimento de uma suspensão aquosa de amido provoca a quebra de ligações de hidrogênio, que mantém o arranjo molecular dentro do grânulo de amido; os grupos hidroxilas das unidades de glicose que participavam das áreas cristalinas são hidratados e o grânulo de amido incha.

A gelatinização do amido requer água, e a temperatura de gelatinização depende do teor de umidade. A água nas partes amorfas do amido atua como um

plasticidade pela diminuição da temperatura de transição vítrea, o que conduz, na presença da água, a fusão de partes cristalinas quando a temperatura é aumentada (Roos, 1992).

Segundo Slade & Levine (1988a), o processo de gelatinização afeta diretamente a temperatura de transição vítrea do amido de trigo. Wang et al. (1991) relatam que, sob excesso de água (>60%b.u.) e aquecimento, a gelatinização reduz parcialmente a cristalinidade do amido natural para uma fase amorfa, separando a mistura de amilose e amilopectina. No caso de água limitada, a quantidade de água no sistema, que é empregada para interagir com as moléculas de amido, determinará a extensão da gelatinização e da temperatura de transição vítrea do sistema convertido.

Em polímeros parcialmente cristalinos apenas as regiões amorfas são plasticizadas pela água. Segundo Biliaderis et al. (1980), quando um excesso de água está presente, a hidratação e o umedecimento da região amorfa do amido facilitam a fusão dos cristais durante o aquecimento e uma simples endoterma é obtida num termograma. Em misturas água-amido concentradas este efeito desestabilizante da região amorfa diminui, e apenas parcial fusão dos cristais ocorre. A redistribuição subsequente da água em torno dos cristais não fundidos ajuda sua fusão durante um aquecimento posterior.

Lui et al. (1991) descrevem um modelo estrutural, no qual o grânulo de amido é considerado equivalente a um polímero semicristalino sintético. Durante o aquecimento na presença de diluente, tal estrutura pode sofrer ambas, transição vítrea e fusão.

Segundo Liu et al. (1991), alguns pesquisadores sugerem que o pico na temperatura menor na endoterma bifásica é uma consequência da mobilização das cadeias poliméricas na região amorfa do grânulo. Com o aumento na

mobilidade, as cadeias poliméricas são transferidas do estado vítreo para um gel aquoso gomoso (estado *ruberry*). A conclusão da transição vítrea permite que o domínio cristalino sofra, então, um processo de fusão de não-equilíbrio, originando o segundo pico endotérmico. Para as amostras que sofrem a transição na temperatura inferior, são relatadas mínimas mudanças na cristalinidade, mas, apresentam perdas da birrefringência.

Lui et al. (1991) mostra que para suspensão de amido de milho a 2%, a diminuição da cristalinidade ocorre a uma temperatura abaixo do ponto no qual os primeiros grânulos perdem sua birrefringência. Por exemplo, segundo seus resultados, quando 5% dos grânulos perderam a birrefringência, a cristalinidade foi reduzida em 20%. No final do estágio, inverteu-se esse comportamento, ou seja, quando a amostra perdeu aproximadamente 85% da birrefringência, a perda da cristalinidade foi de cerca de 70%. A diminuição da cristalinidade foi detectada mesmo após os grânulos terem perdidos toda a birrefringência.

Estes pesquisadores sugerem que as medidas de birrefringência, que são largamente usadas para monitorar a fusão do polímero, fornecem apenas uma aproximação do final do ponto de fusão do amido. Assim, birrefringência e cristalinidade refletem atributos estruturais diferentes no amido. O fato de o amido ser birrefringente implica que existe um alto grau de ordem molecular dentro do grânulo. A diminuição na cristalinidade que ocorre após toda a birrefringência estar perdida, segundo os pesquisadores, pode refletir a desordem de estruturas de pequenas escalas, que não estão alinhadas com respeito um ao outro ou para a geometria do grânulo.

Por este motivo, a técnica de difractometria de raios X tem sido utilizada para determinação qualitativa e quantitativa da cristalinidade de amostras de amido (Lui et al., 1991; Livings et al., 1997; Jouppila et al, 1998).

Lui et al. (1991) estudaram a influência da concentração em soluções mais concentradas (>30% de amido de milho) na perda da cristalinidade durante um aquecimento. Os resultados dos termogramas indicaram que, quando suspensões de amido são mais concentradas, quantidades substanciais de cristalinidade permanecem, mesmo a elevadas temperaturas (95°C). Nesta faixa de temperatura, observou-se a perda da birrefringência.

2.3.2 Retrogradação do amido

Durante a transição vítrea, na qual ocorre a transição de um estado sólido vítreo para um estado líquido viscoso, as moléculas de amido amorfas, que antes estavam imobilizadas na fase vítrea, têm um aumento nas suas mobilidades moleculares translacionais, suficiente para permitir a cristalização de suas moléculas. A água tem efeito plastificante em biopolímeros amorfos, diminuindo, portanto, a faixa de temperatura de transição vítrea. Isso resulta numa alta mobilidade molecular para componentes amorfos de alimentos (como os amidos), quando a temperatura de transição vítrea é rebaixada a temperaturas inferiores a do ambiente.

Ao se formar o gel, moléculas de amilose poderão se aproximar suficientemente para se unirem e formar zonas micelares cristalinas. A essa transformação denomina-se retrogradação, isto é, no grânulo de amido formam-se novamente partes cristalizadas, como aquelas destruídas na formação do gel. Com isso há uma diminuição de volume e expulsão de água ligada às moléculas (sinerese) (Bobbio & Bobbio, 1992).

A cristalização, na maioria dos casos, não tem sido relatada para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), mas, podem ocorrer acima de T_g , numa taxa que depende de $T - T_g$ (Fennema, 1996; Jouppila &

Roos, 1996; Jouppila et al., 1998). Jouppila & Roos (1996) relatam que cristais formados a baixas temperaturas possuem temperaturas de fusão menores do que os cristais formados a temperaturas maiores. Sugerem, como explicação, que cristais menores e ou menos perfeitos foram formados a temperaturas baixas e condições de (T-Tg) baixa. Num trabalho posterior, Jouppila et al. (1998) observaram que o amido de milho amorfo cristalizou numa mesma forma de cristal, independente do teor de umidade, da temperatura de armazenamento e, portanto, de (T-Tg).

A cristalização de produtos alimentícios contendo amido amorfo (ou retrogradação) é um fenômeno dependente do tempo. A taxa de cristalização é influenciada pelo teor de umidade e pela temperatura de armazenamento (Slade & Levine, 1991; Roos, 1995a; Jouppila et al., 1998). A água plasticiza biopolímeros amorfos resultando na diminuição da temperatura de transição vítrea.

Na literatura, já são extensos os estudos relacionando a retrogradação do amido amorfo com a transição vítrea, principalmente para amido de milho, de trigo e de batata. Já informações a respeito do polvilho não são encontradas.

Em géis, o aumento da firmeza e mudanças nas propriedades viscoelásticas têm sido relacionadas a variações na cristalinidade da amostra.

Diversas técnicas analíticas podem ser empregadas para acompanhar a cristalização durante o armazenamento de materiais contendo amido amorfo, tais como difractometria de raios X e calorimetria diferencial de varredura, entre outras. O aumento das intensidades e das áreas de picos nos modelos de difração de raios X define o desenvolvimento da cristalinidade. Jouppila et al. (1998) estudou o efeito da temperatura de armazenamento e do teor de umidade na cristalização do amido de milho amorfo (gelatinizado). Os pesquisadores citam,

como uma dificuldade do emprego da técnica, a determinação das áreas para picos largos e chatos, que causam uma grande dispersão nos dados.

O efeito da concentração de água e do soluto na temperatura de transição vítrea (T_g) de misturas é modelado com sucesso empregando-se a equação de Gordon-Taylor;

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (1)$$

em que:

T_g = temperatura de transição vítrea (K) da mistura;

T_{g1} = temperatura de transição vítrea (K) do componente 1;

T_{g2} = temperatura de transição vítrea (K) do componente 2;

w_1 = fração molar de sólido presente na mistura;

w_2 = fração molar de solvente presente na mistura;

k = constante.

Jouppila & Roos (1996), empregando os valores de 243°C para T_{g1} (amido) e -135°C para T_{g2} (água), ajustaram a equação aos dados experimentais da T_g (inicial) para o sistema água-amido de milho, obtendo como resultado um valor médio para a constante k de 5,6. Os valores preditos de T_g para misturas contendo 60%, 70% e 80% de sólidos foram -55°C, -24°C e 22°C, respectivamente. O valor da umidade relativa crítica, na qual abaixo dela nenhuma reação pode ocorrer devido à ausência de mobilidade molecular, deste sistema (amido de milho gelatinizado) foi de 86% (24,3g de H₂O/g de sólidos) correspondendo a uma T_g de 25°C. Se a temperatura de armazenamento exceder

este valor crítico, ocorrerá a transição vítrea e mudanças, tais como a cristalização (retrogradação), que pode ocorrer no amido de milho amorfo como um resultado do aumento da mobilidade molecular. Para o sistema com 60% de sólidos (concentração de amido próxima a do pão), estes pesquisadores determinaram um máximo na extensão da cristalização à temperatura de 32°C.

2.4 Biscoito de polvilho

Os biscoitos salgados fabricados com polvilho azedo, caracterizados por apresentarem grande volume e pouco peso, são tradicionalmente produzidos nas padarias e muito procurados pelos consumidores em todo o território nacional (Cereda, 1983b).

O biscoito de polvilho é produzido quando o polvilho azedo é misturado adequadamente com outros ingredientes e colocado para assar (Cereda, 1983a). A produção destes biscoitos gera emprego para milhares de pessoas e constitui-se numa atividade econômica característica de microempresas (Rivera, 1997).

Segundo Camargo et al. (1988), o biscoito apresenta, no seu interior, uma matriz de amido gelatinizado, que é responsável pela sua expansão e textura. Por meio de análises microscópicas comprovou que os grânulos apresentam-se com diferentes graus de integridade, segundo a sua posição no biscoito. Os autores sugerem que, durante o forneamento, os grânulos da superfície são desidratados e aqueles do interior são gelatinizados, provocando a expansão do biscoito.

Oviedo (1991) cita que a formulação padrão do biscoito de polvilho consiste em polvilho azedo 54,05%, sal 1%, gordura vegetal hidrogenada 1,6% e água ao redor de 43,35% (variável de acordo com o polvilho azedo utilizado).

Nos mercados já existentes para alimentação humana, é necessário ressaltar o incremento que se observa para o pão de queijo e o biscoito de polvilho (Vilpoux & Ospina, 1999). Ambos deixaram de ser produtos regionais e estão presentes nos mais diferentes pontos de vendas (lanchonetes, restaurantes, casas de chás, supermercados, padarias, etc.) e comercializados nas mais variadas formas (Gameiro et al., 2003).

No segmento alimentar, a fécula de mandioca pode ocupar o nicho de mercado formado pelos consumidores que não podem ingerir produtos que contenham glúten. A ausência de glúten, gordura, proteína e de outras substâncias torna a fécula de mandioca ideal para ser usada na fabricação de produtos dietéticos, na alimentação de crianças e na preparação de alimentos antialérgicos, sobretudo para os portadores de doenças do celíaco (Henry, 1999; Phillips, 1999), aqueles intolerantes às proteínas do trigo.

O biscoito de polvilho é um produto crocante. Esta característica é típica de produtos que se encontram no estado vítreo, caracterizado por apresentar baixa mobilidade molecular. O biscoito, ao passar pelo processo de assamento e devido à rápida remoção de água e, de acordo com o seu teor de umidade final, ao término do processo, encontrar-se-á no estado vítreo. Dependendo das condições de armazenamento, ele pode sofrer alteração pela sorção de umidade e, assim, ocorrer uma maior mobilidade das moléculas, passando do estado vítreo para o gomoso, fenômeno conhecido como transição vítrea.

2.5 Ingredientes do biscoito de polvilho

Existe uma variedade de formulações para o biscoito de polvilho, incluindo, além do polvilho azedo, água, óleo, sal e ovo, leite e gordura vegetal hidrogenada. Cada um destes ingredientes possui uma função específica e a

interação de todos visa à obtenção de um produto leve, crocante, com volume elevado, de acordo com as expectativas do consumidor.

2.5.1 Polvilho azedo

O amido de tubérculos e de raízes, ou fécula, como é comumente chamado, vem sendo utilizado há muitos anos na alimentação humana, nos mais variados produtos culinários. As féculas de mandioca (ou polvilho doce), de araruta, de batata e a fécula fermentada de mandioca (ou polvilho azedo) são os mais conhecidos (Pereira et al., 1999).

A fécula não-fermentada ou simplesmente amido ou, ainda, polvilho doce, no caso da mandioca, é o produto de uma fonte vegetal rica em carboidratos, após extração, lavagem, purificação e secagem. Quando este produto passa por um processo fermentativo, variável em condições como tempo ou local, seja ainda pela ação de enzimas microbianas, ácidos orgânicos produzidos por microrganismos ou ação combinada de ambos, passa a ser chamado de fécula fermentada ou no caso da mandioca, de polvilho azedo (Cereda, 1983a).

O polvilho azedo é produzido por fermentação natural (Arias, 2000). O tempo de fermentação é muito variável, entre 20 e 60 dias, dependendo da região produtora, da temperatura ambiente ou das condições particulares da indústria e de outros critérios adotados pelo produtor (Cereda & Lima, 1981). O polvilho azedo apresenta, ainda, propriedades físicas, químicas e funcionais características e diferentes das do polvilho doce, do qual se originou, como, por exemplo, sua capacidade de expansão (Cereda, 1983a). Segundo Silva & Façanha (1996), a fermentação natural confere ao amido de mandioca, ao se formular um biscoito, a capacidade de crescer durante a cocção, como se na

formulação existisse um agente de aeração, obtendo-se um produto com estrutura alveolar, pouco densa e crocante. Segundo French (1984), provavelmente, esse fenômeno acontece devido a alterações que os ácidos produzidos durante a fermentação natural provocam nos grânulos do amido de mandioca, a temperaturas inferiores à faixa de temperatura de gelatinização, sem alterar sua forma externa e a birrefringência dos mesmos.

Esta propriedade de expansão é uma das características mais relevantes do produto e também a mais interessante para os fabricantes de biscoito (Rivera, 1997).

Quando o amido gelatiniza-se, ele compete com outros componentes pela água do sistema. A extensão de sua gelatinização é função da disponibilidade da água do meio (Hoseney et al., 1983). Quando gelatinizado, o amido de mandioca forma pastas muito viscosas e instáveis (Vilela & Ferreira, 1987) e apresenta textura coesiva, pequena estabilidade ao congelamento, baixa resistência ao cisalhamento e sabor suave (Ciacco & Cruz, [19--?]). Conforme Nakamura et al. (1975), a fermentação confere ao polvilho azedo maior estabilidade e maior poder de inchamento em relação ao polvilho não fermentado.

A principal função do amido em produtos de panificação é absorver água e, desse modo, estabelecer a estrutura do produto (Ghiasi et al., 1982; Hoseney et al., 1983). O polvilho azedo, em relação ao polvilho doce, proporciona aos biscoitos de polvilho escaldados sabor agradável, crosta fina e crocante, maior volume e maior absorção de água, o que acarreta um maior rendimento destes biscoitos (Pereira, 1998).

2.5.2 Água

Segundo Blokma (1964), citado por Loures (1989), a quantidade de água é fundamental para o inchamento do grânulo de amido e sua quantidade depende dos ingredientes da fórmula e do processo de panificação utilizados, constituindo o meio dispersante para os outros ingredientes da formulação. A adição de quantidades crescentes de água à massa torna-a mais macia e pegajosa, enquanto sua escassez torna-a dura e sem aderência.

A quantidade e a distribuição de água dentro dos grânulos de amido são extremamente importantes com respeito às propriedades físicas e reações químicas do amido (BeMiller & Pratt, 1981 citado por Whistler et al., 1984).

2.5.3 Sal

O sal contribui para o sabor, sendo utilizado o cloreto de sódio comum iodado na fabricação dos biscoitos de polvilho.

O efeito de ânions nas propriedades do amido é atribuído à distribuição de carga na superfície do grânulo de amido. A repulsão entre as moléculas com cargas semelhantes causa uma maior hidratação nas áreas amorfas do grânulo, resultando em um maior intumescimento e também evita agregação de moléculas durante o resfriamento de géis de amido. Assim, a retrogradação também é inibida pela presença de ânions (Ciacco & Cruz, [19--?]).

Segundo Shiu & Yeh (2001), a presença de cloreto de sódio afeta as propriedades da massa; o sal fortalece a proteína e ajuda no condicionamento da massa, melhorando a tolerância ao misturar; a adição de sal produz uma massa mais estável e dura.

Além disso, é conhecido que, quando é acrescentado sal à massa, são reduzidas as velocidades das reações induzidas pelo calor, como a gelatinização do amido e a coagulação de proteína (Angioloni & Rosa, 2004).

Chiotelli et al. (2001) observaram que a adição de NaCl diminuiu o valor de atividade de água de soluções de amido de trigo e de batata. Segundo esses autores a temperatura de gelatinização de amido de trigo, medida em soluções contendo NaCl, foi maior que a obtida em água pura. Entretanto, quando a concentração de sal excedia 7% (~2M), a temperatura de gelatinização diminuiu com o aumento da concentração de sal na solução. Da mesma forma ocorreu para o amido de batata.

Pereira (1998), por meio de estudos amilográficos, também observou que o sal retarda a gelatinização do amido, mantendo o grânulo intacto por um tempo mais longo durante o assamento.

2.5.4 Óleos e gorduras

Do ponto de vista prático, as principais propriedades funcionais da gordura são: agente amaciante da massa; agente formador do creme, tendo a capacidade de aprisionar células de ar; agente folheador, uma vez que funciona como agente intermediário e separador das camadas de massa já formadas e agente emulsificante, determinando a quantidade de líquidos que pode ser incorporada à massa (Bennion & Bamford, 1973).

A qualidade de mastigação e expansão do produto depende do tipo e quantidade de gordura a ser utilizada. A adição de gordura à massa tem efeito de reduzir a quantidade de água requerida para proporcionar boa consistência e produtos mais macios (Wade, 1988, citado por Pereira, 1998).

Em pães de queijo, segundo Pereira et al. (1998), a adição progressiva de óleos e gorduras, até cerca de 25% a 30% em relação ao peso do polvilho azedo, tem a capacidade de aumentar o volume dos pães de queijo, tornando-os mais macios e com estrutura celular mais uniforme. Adições maiores, porém, fazem com que o produto apresente aspecto mais gorduroso, com exsudação de gordura, além de acentuado sabor de óleo (Pereira, 1998).

2.6 Textura

A qualidade de textura é um importante atributo para a aceitabilidade dos alimentos. A perda da textura desejada de um produto alimentício leva à perda da qualidade e a uma redução na sua vida de prateleira (Nelson & Labusa, 1993). Textura é o conjunto de características sensoriais e físicas que interferem no comportamento do produto durante a mastigação e a deglutição, o transporte e o preparo. A textura pode ser considerada como uma manifestação das propriedades reológicas de um alimento e constitui um atributo importante de qualidade; tem influência nos hábitos alimentares, na preferência do consumidor, afeta o processamento e o manuseio dos alimentos (Campos, 1989). As técnicas de análise de textura são empregadas tanto na monitoração do desenvolvimento de produtos quanto na identificação de problemas de processamento (Santos, 2001).

Segundo Nelson & Labusa (1993), a teoria da transição vítrea fornece uma aproximação mais clara para a compreensão das mudanças de textura de produtos crocantes quando o teor de umidade aumenta. Isso porque o módulo de elasticidade no estado vítreo é aproximadamente 10^3 vezes maior que o módulo no estado gomoso (*rubbery*) (Nelson & Labusa, 1993).

Produtos alimentícios secos, tais como, os cereais, podem estar no estado vítreo. Neste estado são descritos como duros, fortes, quebradiços e crocantes. Quando estes alimentos ganham umidade ou ocorre uma elevação da temperatura, eles podem entrar no estado gomoso (*rubbery*), tornando-se amolecidos e borrachosos.

No caso do biscoito de polvilho e outros produtos (*snacks*, cereais matinais, bolachas, *wafers*) é desejável manter a crocância do produto característica do estado vítreo.

Segundo Nelson & Labusa (1993), como a textura pode ser correlacionada com a transição vítrea, então, as condições de processamento (entre as quais, a formulação) e do meio ambiente podem ser controladas de modo que o estado desejado para o alimento seja alcançado e mantido durante a distribuição e o armazenamento.

2.7 Cor

A cor da superfície de um biscoito é, junto com a textura e o sabor um critério de aceitação do produto pelos consumidores.

As mudanças da cor durante o processo de forneamento estão relacionadas, em geral, com reações bioquímicas.

Ambos os processos são dependentes das características físico-químicas do produto, tais como concentrações de açúcares, teor de aminoácidos, atividade de água, pH, etc., e as condições de forneamento, temperatura, velocidade do ar, umidade relativa, coeficiente de transferência de calor e de massa (Chevallier et al., 2002).

2.8 Densidade do biscoito

A densidade depende diretamente da expansão do biscoito, uma vez que é calculada a partir do valor do índice de expansão. A expansão estabelece uma relação diretamente proporcional com o volume e uma relação inversamente proporcional com a densidade (Pereira et al., 1999).

A propriedade de expansão é uma das características mais relevantes do biscoito de polvilho (Rivera, 1997) e, o desejável é que estes apresentem uma menor densidade.

2.9 Isoterma de sorção

As isotermas de sorção são a representação gráfica da umidade relativa de equilíbrio ou da pressão parcial de vapor de um produto em função de seu teor de umidade a uma determinada temperatura. Elas podem ser de sorção ou de dessorção, segundo a determinação da umidade do produto tenha sido feita ao longo de um processo de umedecimento ou secagem (Teixeira Neto, 1997).

Os processos de sorção e dessorção não são completamente reversíveis. Assim, uma distinção pode ser feita entre as isotermas pela determinação do nível de umidade no interior do produto, se está aumentando ou diminuindo (Al-Muhtaseb, 2004).

Para muitas substâncias, as curvas de isotermas de dessorção são marcadamente deslocadas para a esquerda das curvas de isotermas de sorção, quer dizer, o teor de umidade do produto, a uma determinada temperatura corresponde a dois valores de umidade relativa, dependendo se o material está ganhando ou perdendo umidade. A defasagem entre as isotermas de dessorção e sorção é chamada de histerese (Young, 1976; Prado, 1998).

A umidade de equilíbrio pode ser definida como a quantidade de água por unidade de massa da amostra, podendo ser expressa em base úmida ou em

base seca, que um produto atinge quando é submetido, por um tempo suficientemente longo, a condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar. Ainda, o produto está higroscopicamente em equilíbrio com o ar ambiente onde se encontra quando a pressão de vapor da água do mesmo for igual à pressão parcial de vapor da água do ar ambiente.

As taxas de alterações físico-químicas nos alimentos são freqüentemente associadas à atividade de água e à umidade do produto. Portanto, as isotermas de sorção são ferramentas importantes na escolha das condições de processamento e estocagem dos produtos. Várias equações são utilizadas no ajuste dos dados de isotermas de sorção (Chirife & Iglesias, 1978), sendo os modelos de GAB e de BET os mais utilizados em alimentos.

A umidade da monocamada dada pela equação de BET é descrita como um valor crítico, abaixo do qual nenhuma reação de deterioração pode ocorrer, pela ausência de mobilidade das moléculas. Acima desse valor a água pode ser capaz de atuar como solvente para os reagentes. Contudo, alimentos de baixa umidade são materiais amorfos, nos quais os reagentes estão “imobilizados” na forma vítrea. Um aumento da temperatura deste material pode levar a um aumento da mobilidade destas moléculas que estavam “imobilizadas” e permitir, assim, as reações de deterioração (Baroni, 1997).

A equação geral da isoterma de BET, quando o número de camadas tende a um número infinito, pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m C_{BET}} + \frac{a_w(C_{BET} - 1)}{X_m C_{BET}} \quad (2)$$

A constante de BET é dada por:

$$C_{BET} = const. \exp\left(\frac{Q_s}{RT}\right) \quad (3)$$

Este modelo apresenta dois parâmetros de ajuste (C_{BET} e X_m), que são calculados plotando $(a_w/[1-a_w]X)$ versus a_w .

Sendo,

a_w = atividade de água, adimensional;

X = umidade em base seca, g água/g sólidos secos;

X_m = umidade da monocamada molecular;

n = número de camadas moleculares;

Q_s = capacidade calorífica da monocamada;

R = constante universal dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹K⁻¹);

T = temperatura em Kelvin.

Segundo Bell & Labuza (2000), a isoterma de BET apresenta ajuste satisfatório somente para dados de sorção com a_w entre 0,45 e 0,5.

A isoterma de sorção ajustada pelo modelo de GAB permite prever o efeito da umidade relativa na Tg de alimentos de umidade baixa e intermediária com facilidade. É uma equação tripamétrica que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. Essa relação é importante critério no estabelecimento das condições de estocagem e da embalagem dos produtos. A limitação desse método é que a relação é dependente da temperatura, devido às mudanças na atividade e sorção da água com a temperatura (Baroni, 1997). A equação de GAB é descrita como:

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)} \quad (4)$$

em que C_{GAB} e K_{GAB} são constantes de sorção relacionados com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, num dado sítio de sorção. Quando $K_{GAB} = 1$, a equação de GAB fica reduzida à equação de BET.

Os modelos analisados na literatura para descrever as isotermas de sorção de umidade podem ser divididos em várias categorias: modelos cinéticos baseados na monocamada (BET), modelos cinéticos baseados na multicamada e filme condensado (GAB), modelos semi-empíricos (Ferro-Fontan, Henderson e Halsey) e modelos empíricos tais como Smith e Oswin. (Al-Muhtaseb et al., 2004). Alguns modelos, tais como Henderson modificado, Halsey modificado e Oswin modificado consideram o efeito da temperatura. Esses modelos têm sido adotados pela Sociedade Americana de Engenheiros Agrícolas para descrever as isotermas de sorção (American Society of Agricultural Engineers, 1995).

A predição do estado físico dos materiais alimentícios é geralmente baseada na modelagem da plasticização da água, ou seja, a depressão de Tg com o aumento do teor de água ou a_w . Os dados de isoterma de sorção são necessários para a descrição das mudanças no estado físico que podem ocorrer durante a estocagem de produtos. Roos (1993) utilizou a equação de Gordon e Taylor e o modelo de GAB para prever a plasticização e a sorção da água de diversos componentes de alimentos (Baroni, 1997).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos nos Laboratórios de Microestrutura e Arquitetura Alimentar, de Grãos e Cereais, de Análise de Produtos Vegetais e de Microbiologia, do Departamento de Ciência dos Alimentos, da Universidade Federal de Lavras (UFLA), no município de Lavras, MG.

3.1 Matéria-prima

Polvilho azedo, gordura vegetal e sal utilizados foram provenientes do comércio de Lavras, MG, adotando-se o critério de mesmo lote e data de fabricação durante todo o experimento.

3.2 Formulação e preparo dos biscoitos de polvilho

Nos estudos do efeito da composição da formulação dos biscoitos na cinética e isoterma de sorção e nas análises químicas do biscoito de polvilho recém-assado foram empregadas oito formulações diferentes para o preparo destes.

Nestas formulações foi utilizada a mesma porcentagem de polvilho azedo, sendo analisado o efeito das variáveis: porcentagem de água, porcentagem de gordura vegetal hidrogenada e porcentagem de sal em relação à quantidade de polvilho azedo, empregando-se um planejamento fatorial 2^3 , com três repetições.

O planejamento fatorial 2^3 empregado e os níveis utilizados para as variáveis independentes (água, gordura vegetal e sal), resultando nas diferentes

formulações, identificadas com siglas estão apresentadas na Tabela 1.

Para a adição de 80% a 85% de água na formulação, considerou-se este sendo o nível -1 e ao adicionar 90% a 95% de água, o nível +1.

O preparo da massa de biscoito com 10% de gordura vegetal corresponde ao nível -1 e a adição de 15% de gordura vegetal equivale ao nível +1.

Para o sal, a adição de 4% corresponde ao nível +1 e a ausência (0%), corresponde ao nível -1 de sal.

TABELA 1 Planejamento fatorial utilizado para a obtenção das diferentes formulações de biscoito de polvilho.

Formulações (tratamentos)	Água	Gordura Vegetal	Sal
A	90% a 95%	15%	4%
B	90% a 95%	15%	0%
C	90% a 95%	10%	4%
D	90% a 95%	10%	0%
E	80% a 85%	15%	4%
F	80% a 85%	15%	0%
G	80% a 85%	10%	4%
H	80% a 85%	10%	0%

Cada formulação foi preparada com o auxílio da batedeira planetária da marca Arno, utilizando-se o garfo apropriado para misturas pesadas.

O desenvolvimento da massa na batedeira foi realizado conforme o procedimento descrito por Cereda (1983a):

- 100 g de polvilho foram colocados na bacia da batedeira juntamente com 20% do total calculado de água fria. Iniciou-se a batedura em velocidade baixa durante cinco minutos;

- vencido este tempo, foi feito o escaldamento com uma mistura fervente de sal, gordura vegetal e 25% da água total calculada, no caso das formulações com presença de sal e aquelas de cuja formulação o sal foi excluído, o escaldamento foi realizado da mesma maneira retirando-se apenas o sal;

- após dez minutos de batedura em velocidade média, foi adicionando o restante da água fria aos poucos, o que correspondeu a 50% da água total calculada;

- a massa resultante apresentou-se com uma maciez característica, permitindo a sua modelagem com o auxílio de um bico de confeitaria cilíndrico, cujo diâmetro interno era de 0,61 mm e externo de 0,76 mm.

A massa obtida foi distribuída em assadeiras previamente marcadas com um risco para que o comprimento dos biscoitos de polvilho ficasse padronizado em 10 cm, sendo levados ao forno elétrico à $190^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, por 20 minutos. Os biscoitos de polvilho recém-assados foram colocados em dessecadores contendo sílica gel para que durante o resfriamento, não adsorvessem umidade do ambiente.

3.3 Análises químicas

Durante o assamento do biscoito de polvilho ocorrem reações químicas. Foram realizadas as seguintes análises no biscoito de polvilho assado, para as diferentes formulações, com o objetivo de determinar variações na composição deste durante o assamento e o efeito das formulações. As análises químicas foram realizadas em triplicata para as três repetições do planejamento experimental.

3.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos biscoitos foi determinado por método gravimétrico pela secagem em estufa com circulação de ar a 105°C até peso constante (Association of Official Agricultural Chemists-AOAC, 1990).

3.3.2 Extrato etéreo

Os lipídios e substâncias lipossolúveis foram extraídos nas amostras do biscoito de polvilho recém-assado com solvente orgânico (éter etílico). Na extração, utilizou-se o aparelho de extração contínua tipo Soxhlet, segundo método da AOAC (1990).

3.3.3 Proteína

A fração protéica foi determinada segundo o método de micro- Kjeldahl (AOAC, 1990). O nitrogênio protéico da amostra, multiplicado pelo fator de conversão 6,25, correspondeu ao percentual de proteína das amostras.

3.3.4 Cinzas

A fração cinzas de um alimento corresponde ao resíduo obtido por incineração a temperaturas de 550°C a 570°C. O método, por meio gravimétrico, baseou-se na determinação da perda de massa do biscoito da amostra seca e desengordurada submetido à carbonização em fogão doméstico e posterior calcinação em mufla a 550°C até o desaparecimento dos pontos de carvão (AOAC, 1990).

3.3.5 Fibra bruta

Foi utilizado o método gravimétrico após a hidrólise ácida, segundo a metodologia descrita por Van de Kamer & Van Ginkel (1952).

3.3.6 Fração glicídica (extrato não nitrogenado)

O método utilizado foi o cálculo por diferença, segundo a equação:

$$\%F.G. = 100 - (U + EE + P + F + C) \quad (5)$$

em que FG = fração glicídica (%b.u); U = umidade (%b.u); EE = extrato etéreo (%b.u); P = proteína (%b.u); F = fibra bruta (%b.u) e C = cinzas (%b.u), considerando a matéria integral.

3.4 Caracterização do biscoito de polvilho

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise foi realizada no Laboratório de Ultraestrutura e Microscopia Eletrônica do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de

Lavras. Para a obtenção das fotomicrografias fatias finas dos biscoitos foram colocadas sob uma fita de carbono dupla face cuja fita estava aderida a um suporte de alumínio (*stubs*). Foram, então, banhadas com ouro, no evaporador de ouro SCD 050 da BAL-TEC, processo denominado de metalização e observado no microscópio eletrônico de varredura, MEV LEO 40.

Foram analisados os biscoitos da formulação A (90% a 95% de água, 15% de gordura vegetal e 4% de sal), uma vez que, ela continha todos os ingredientes em maior quantidade podendo afetar os grânulos de amido.

A análise se deu com os biscoitos recém assados e após atingirem o equilíbrio ao serem armazenados em oito umidades relativas diferentes à 40°C.

A análise foi realizada, apenas com uma repetição, em três regiões diferentes de um mesmo biscoito de polvilho.

3.4.2 Método óptico de raio laser

O método óptico com raio laser foi empregado para analisar a mobilidade molecular da formulação A e relacioná-la com a estabilidade dos biscoitos. A análise foi realizada no Laboratório de Laser e Óptica do Departamento de Engenharia (DEG) da Universidade Federal de Lavras.

Os biscoitos armazenados a 14°C e umidades relativas de 56%, 70%, 82% e 91%, em triplicata, foram iluminados pelo laser a cada 24 horas e o momento de inércia foi calculado de acordo com a metodologia proposta por Oulamara et al. (1989) e Xu et al. (1995).

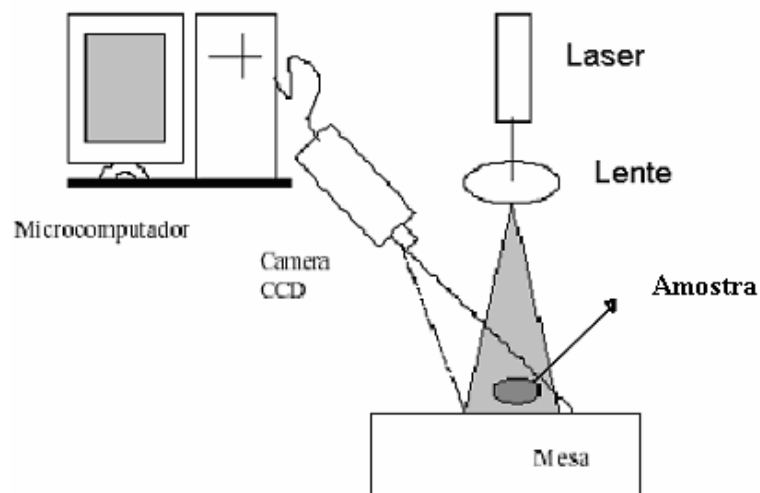


FIGURA 2 Esquema do aparelho *Bio-Speckle Laser* (Braga Júnior et al., 2001).

3.4.3 Análise de cor

Considerando-se a importância da cor do biscoito assado para a aceitação pelo consumidor e, que ela pode sofrer variação durante o forneamento e ser influenciada pela composição do biscoito, foi estudada a influência da composição da massa do biscoito na cor final da sua superfície, após forneamento.

A cor dos biscoitos recém-assados foi determinada empregando-se a metodologia utilizada por Silva (2005).

Os valores de L^* , a^* e b^* foram determinados com aparelho colorímetro Minolta modelo CR 400, trabalhando com D65 (luz do dia) e empregando os padrões CIE Lab: em que L^* varia de preto (0) a branco (100), a^* varia do verde (-60) ao vermelho (+60), b^* varia de azul (-60) ao amarelo (+60).

Os biscoitos recém-assados foram colocados sobre uma superfície branca (papel), sendo realizadas as leituras. Nove leituras foram feitas em cada amostra de biscoito recém-assado, sendo três leituras na superfície do biscoito que ficou em contato com a forma, três leituras nas laterais e três na superfície de cima dos biscoitos. Foram realizadas três repetições. A diferença de cor (ΔE^*) foi obtida por meio da equação 4:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0.5} \quad (4)$$

em que:

ΔE^* = valor para a diferença de cor;

L^* = 92,40 padrão branco;

a^* = 0,3162 padrão branco;

b^* = 0,3326 padrão branco;

ΔL^* = diferença entre o padrão branco e leitura da amostra;

Δa^* = diferença entre o padrão branco e leitura da amostra;

Δb^* = diferença entre o padrão branco e leitura da amostra.

3.4.4 Determinação da densidade

A densidade dos biscoitos de polvilho recém-assados foi medida utilizando-se a técnica que emprega sementes de painço descrita por Pereira (2002).

Foi determinado o volume de um recipiente preenchendo-o completamente com painço, de modo que não ficassem espaços vazios. O volume de semente de painço utilizado para preencher todo o recipiente sem amostra foi medido em proveta graduada de 1000 mL. Após isso, uma amostra de massa conhecida (aproximadamente 3,5 g) foi acondicionada no mesmo recipiente e o volume foi completado com as sementes de painço. Por diferença do volume de semente de painço utilizado para preencher todo o recipiente sem a amostra menos o volume utilizado pra preencher o recipiente contendo a amostra de biscoito, determinou-se o volume ocupado por essa amostra e a densidade foi dada pela relação massa da amostra de biscoito pelo volume do biscoito. As análises foram realizadas com três repetições.

3.5 Equilíbrio higroscópico

3.5.1 Obtenção e determinação das cinéticas e isotermas de sorção.

Os teores de umidade de equilíbrio dos biscoitos de polvilho foram determinados por meio do método estático. As amostras de biscoito de polvilho foram armazenadas em potes de vidro com fechamento hermético (Figura 3) contendo soluções com umidades relativas de equilíbrio (URE) diferentes, empregando-se três temperaturas ($14^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

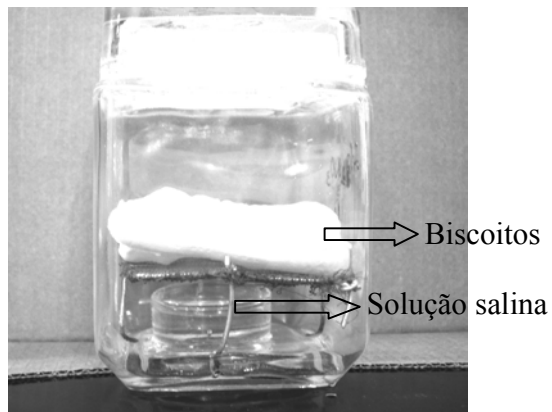


FIGURA 3 Pote de vidro hermeticamente fechado.

As diferentes URE foram obtidas e controladas empregando-se soluções salinas saturadas para uma faixa de umidade relativa de 32% a 91% (Bell, 2000) (Tabela 2), pois, estas apresentam grande estabilidade dos valores da a_w , mesmo com alguma alteração da quantidade de água de suas fases líquida e sólida, durante o experimento. As soluções foram preparadas dissolvendo-se os sais puros (P.A.) em água destilada até precipitação ou saturação. Após a formação de uma fase líquida (líquido saturado) e uma sólida (sal precipitado), as soluções foram deixadas em repouso. A seguir, elas foram colocadas dentro dos potes fechados com tampas herméticas e deixadas por alguns dias na temperatura desejada em câmara vertical, para estabilização na forma saturada. Foram utilizados os sais: NaCl (99,12%), NaBr (99%) e KCl (99%), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99%), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%).

TABELA 2 Umidades relativas de soluções salinas saturadas e nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C.

Sais	Umidade relativa (%)		
	T = 14°C	T = 30°C	T = 40°C
MgCl ₂ .6H ₂ O	33	32	32
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	56	51	48
NaBr	59	56	53
NaNO ₂	70	64	61
NaCl	76	75	75
(NH ₃) ₂ SO ₄	82	81	80
KCl	86	84	82
BaCl ₂ .2H ₂ O	91	90	90

Fonte: Bell, 2000.

As amostras de biscoitos, depois de assadas, foram mantidas em dessecadores com sílica gel até resfriamento, sendo posteriormente colocadas nos potes herméticos e armazenadas na temperatura desejada (14°C±1°C, 30°C±1°C ou 40°C±1°C). Determinou-se gravimetricamente o ganho ou perda de água pelos biscoitos em balança analítica com precisão de 0,0001g até o sistema atingir o equilíbrio (adotado como $\Delta < 0,01$ g, ou seja, a diferença entre P_n e P_{n-1} menor que 0,01g, sendo P_n = massa do biscoito de polvilho em gramas na enésima medida) podendo-se, assim, obter-se as isotermas de sorção.

Para cada tratamento foram feitas três repetições.

Após atingirem o equilíbrio higroscópico, determinou-se o teor de umidade das amostras de biscoito de polvilho pelo método gravimétrico com

secagem em estufa com circulação de ar a 105°C até peso constante (AOAC, 1990).

Os dados experimentais de sorção para as diferentes formulações (dois níveis de % de água, dois níveis de % de gordura vegetal hidrogenada, dois níveis de % de sal), nos três níveis de temperatura em estudo, foram ajustados pelos modelos de isotermas de sorção e são mostrados na Tabela 3. O teor de umidade de equilíbrio é representado por X_e , o teor de umidade da monocamada por X_m , a atividade de água por a_w e a temperatura em °C por t . Os parâmetros a serem estimados são representados por C , K , a , b , c , d . Os parâmetros dos modelos das isotermas foram determinados pelo ajuste destas aos dados experimentais usando regressão não linear do programa computacional Statistica 6.0. O critério adotado para analisar qual o melhor modelo foi o erro médio relativo (P), obtido pela equação 6, a média dos resíduos (e_{ave}), equação 7 e a raiz quadrada do erro médio (RMSE), equação 8, como sugerido por Arslan & Togrul (2005).

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_i - X_{pi}|}{X_i} \quad (6)$$

$$e_{ave} = \sum (X_i - X_{pi}) / N \quad (7)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X_{pi})^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

Em que X_i é o valor experimental obtido, X_{pi} é o valor predito pelo modelo adotado e N é o número de dados experimentais.

O melhor modelo é aquele em que $P < 10\%$, e_{ave} e $RMSE$ próximos a zero e R^2 elevado, tendendo a 1.

TABELA 3 Modelos para análise dos dados de teor de umidade de equilíbrio dos biscoitos de polvilho.

Nome do modelo	Modelo
GAB	$X = XmCKa_w / [(1 - Ka_w) * (1 - Ka_w + CKa_w)]$
BET	$X = XmCa_w / [(1 - a_w) * (1 - a_w + Ca_w)]$
Henderson	$X = [\ln(1 - a_w) / (-a * (t + 273))]^{1/b}$
Henderson modificado	$X = [\ln(1 - a_w) / (-a * (t + b))]^{1/c}$
Oswin	$X = (a + bt) [(a_w / (1 - a_w))]^{1/c}$
Halsey modificado	$X = [\exp(a - bt) / (-\ln a_w)]^{1/c}$
Peleg	$X = aa_w^b + ca_w^d$
Smith	$X = a - bt - c \ln(1 - a_w)$
Caurie	$X = \exp(a + ba_w)$

A influência das diferentes formulações na cinética de sorção foi determinada por meio da determinação gravimétrica do teor de água das amostras em função do tempo até o sistema atingir o equilíbrio.

Observou-se o efeito de cada ingrediente na isoterma por meio da plotagem dos dados experimentais e preditos utilizando-se o melhor modelo que se ajustou em cada formulação.

Verificou-se o efeito das três temperaturas empregadas nas isotermas de sorção de cada formulação.

3.6 Delineamento experimental

A análise estatística dos resultados das análises químicas, densidade e cor dos biscoitos recém-assados seguiu o delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial 2 x 2 x 2 (dois níveis de água, dois níveis de gordura vegetal e dois níveis de sal) e três repetições. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o pacote Sisvar 4.3 (Ferreira, 2003). As médias dos níveis dos fatores estudados foram comparadas entre si, utilizando-se o teste F da análise de variância dado à existência de apenas dois níveis.

A análise estatística do efeito da temperatura e dos ingredientes nas isotermas de sorção dos biscoitos de polvilho também foi feita pelo pacote Sisvar 4.3 (Ferreira, 2003) e as médias foram comparadas entre si, empregando-se o teste F da análise de variância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química

4.1.1 Teor de umidade

A análise de variância do teor de umidade dos biscoitos recém-assados em função do teor de gordura vegetal (GV), do sal e da água na formulação, encontra-se na Tabela 1A (Anexo). Observa-se que houve diferença significativa ($P \leq 0,01$) em relação ao sal. A variação da quantidade de GV e de água utilizada no preparo do biscoito não foi suficiente para influenciar significativamente ($P > 0,01$) a umidade do biscoito de polvilho recém-assado.

Os dados da Tabela 4 mostram o efeito do sal sobre a umidade dos biscoitos. Verifica-se que houve um aumento significativo ($P \leq 0,01$) da umidade do biscoito em função da ausência de sal na formulação do biscoito. Este efeito da diminuição da umidade dos biscoitos em função do acréscimo do sal não era o esperado.

De acordo com alguns estudos, um dos maiores efeitos da adição de soluto é o fato de que ele compete com o amido pela água, reduzindo, assim, a quantidade de água disponível no meio (Chiotelli et. al., 2001). Esperava-se que os biscoitos com sal retivessem mais água do que os sem sal, pelo fato de o sal ter a capacidade de se associar com a água.

TABELA 4 Valores médios de umidade (% b.s) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de sal utilizada no preparo da massa dos biscoitos.

Sal	Umidade (% b.s)
4 %	4,67 b
0%	10,32 a
Erro padrão	0,93

Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste de F.

4.1.2 Extrato etéreo

A análise de variância dos teores de extrato etéreo do biscoito de polvilho recém-assado em função da gordura vegetal (GV), do sal e da água, encontra-se na Tabela 1A (Anexo).

Observa-se que ocorreu aumento significativo ($P \leq 0,01$) dos valores médios de extrato etéreo dos biscoitos de polvilho quando se aumentou-se o teor de GV na formulação (Tabela 5).

A variação da quantidade de água e do sal nas formulações não influenciou significativamente ($P > 0,01$) o teor de extrato etéreo do biscoito de polvilho.

O resultado obtido era o esperado, uma vez que a metodologia utilizada para a determinação quantitativa de lipídeos baseia-se na extração da fração lipídica do alimento por meio de um solvente orgânico (Gomes, [19--?]). Assim, ao aumentar o teor de gordura na formulação do biscoito conseqüentemente aumenta-se o seu teor de extrato etéreo.

TABELA 5 Valores médios de teor de extrato etéreo (% b.s) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de água utilizada no preparo da massa dos biscoitos.

GV	Extrato etéreo (% b.s)
15%	10,16 a
10 %	6,63 b
Erro padrão	0,38

Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste F.

4.1.3 Proteína

A análise de variância dos teores de proteína do biscoito de polvilho recém-assado em função da gordura vegetal (GV), do sal e da água, encontra-se na Tabela 1A (Anexo). Observa-se que não houve diferença significativa ($P>0,01$) entre os valores de proteína para todas as combinações de gordura vegetal, água e sal. O valor médio encontrado para o teor de proteína em base seca presente nos biscoitos de polvilho foi de 0,07%; devido à composição da formulação, é provável que o valor encontrado seja proveniente do polvilho azedo utilizado no preparo da massa.

4.1.4 Fibra bruta

A análise de variância dos teores de fibra bruta do biscoito de polvilho recém-assado, em função da gordura vegetal (GV), do sal e da água encontra-se na Tabela 1A (Anexo). Observa-se que não houve diferença significativa ($P>0,01$) entre os valores de fibra bruta para todas as combinações de gordura vegetal, água e sal. O valor médio encontrado para o teor de fibra bruta presente nos biscoitos de polvilho foi de 0,27%, em base seca.

Conforme Vilpoux & Cereda (1994), citados por Pereira (1998), amostras de diversas fecularias apresentaram, para o polvilho doce, valores de fibra entre 0,13% e 0,81%.

Segundo Sarmiento (1989), o amido extraído de raízes de mandioca apresentou na matéria seca 0,12% de fibra bruta.

Assim, o resultado de fibra bruta encontrado no biscoito está relacionado ao polvilho azedo utilizado, uma vez que a fibra bruta não se perde durante a produção do biscoito e, para os demais ingredientes da formulação, o teor de fibra bruta é insignificante.

4.1.5 Cinzas (resíduo mineral fixo)

A análise de variância dos teores de cinza do biscoito de polvilho recém-assado em função da gordura vegetal (GV), do sal e da água está exposta na Tabela 1A (Anexo). Observa-se que houve diferença significativa ($P \leq 0,01$) para o nível de gordura vegetal e para a interação água x sal.

Os dados da Tabela 6 mostram o efeito da gordura vegetal sobre o teor de cinzas dos biscoitos. Verifica-se que, com o aumento do nível de gordura vegetal na formulação, o teor de cinzas do biscoito de polvilho diminui.

TABELA 6 Valores médios de teor de cinzas (% b.s) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal utilizada no preparo da massa dos biscoitos.

Gordura Vegetal	Cinzas (%b.s)
15%	1,34 b
10%	1,72 a
Erro padrão	0,05

Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste de F.

O desdobramento do efeito da água para cada nível de sal sobre o teor de cinzas do biscoito de polvilho e o desdobramento do efeito do sal para cada nível de água são mostrados na Tabela 7. Nas formulações sem adição de sal, a variação do teor de água na formulação não causou efeito significativo ($P>0,01$) no teor de cinzas do biscoito. Entretanto, nas formulações com sal, a redução do nível de água aumentou significativamente o teor de cinzas. Provavelmente, houve um aumento da concentração de sal na massa, uma vez que a água é diminuída, ocasionando um aumento no teor de minerais.

Para uma mesma quantidade de água empregada na formulação, a adição de sal aumentou significativamente o teor de cinzas do biscoito. Este comportamento se deve ao fato de as cinzas de materiais tanto de origem animal como vegetal são o ponto de partida para a análise de minerais específicos e os sais, à exceção de poucos, contribuem para o resíduo mineral fixo (Gomes, [19--?]). Em pães, a percentagem de cinzas varia de 2,6% a 4,7%, em base seca (Gomes [19--?]). O resultado obtido para o biscoito de polvilho com sal está dentro desta faixa.

TABELA 7 Valores médios de cinzas (% b.s) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de água para cada nível de sal.

Sal	Cinzas (% b.s)	
	Água (90-95%)	Água (80-85%)
4%	2,50 Ab	3,16 Aa
0%	0,22 Ba	0,23 Ba
Erro padrão	0,05	0,05

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas linhas para cada nível de sal e maiúscula nas colunas, para cada nível de água, não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste F.

4.1.6 Fração glicídica

A análise de variância de fração glicídica do biscoito de polvilho em função da gordura vegetal (GV), do sal, da água e de suas interações encontra-se na Tabela 1A (Anexo). Observa-se que houve diferença significativa ($P \leq 0,01$) para a quantidade de gordura vegetal e sal presente na formulação nos valores da fração glicídica.

Os dados da Tabela 8 mostram o efeito da gordura vegetal sobre a fração glicídica dos biscoitos de polvilho.

Observa-se que houve um aumento significativo ($P \leq 0,01$) na fração glicídica quando reduziu-se a quantidade de gordura vegetal na formulação da massa do biscoito. A fração glicídica é obtida subtraindo de 100 a soma dos teores de umidade, de proteína, de extrato etéreo, de fibras e de cinzas na matéria integral do biscoito. A redução em uma dessas variáveis aumenta a fração glicídica, o que explica o resultado apresentado, uma vez que a redução

da gordura vegetal diminuiu o teor de extrato etéreo, aumentando, conseqüentemente, a fração glicídica.

TABELA 8 Valores médios de fração glicídica (% b.u) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal utilizada no preparo da massa dos biscoitos.

Gordura vegetal	Fração glicídica (%b.u)
15%	88,86 b
10%	92,01 a
Erro padrão	0,47

Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste F.

Percebe-se, pela observação da Tabela 9, que; para o biscoito preparado sem sal, o teor de fração glicídica aumentou significativamente ($P \leq 0,01$). Ao retirar o sal da formulação, houve redução do teor de cinzas e aumento do teor de umidade. Provavelmente, a redução no teor de cinzas foi mais significativo do que no da umidade, proporcionando, dessa forma, o aumento da fração glicídica.

TABELA 9 Valores médios de fração glicídica (% b.u) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal utilizada na formulação destes.

Sal	Fração glicídica (%b.u)
4%	89,42 b
0%	91,45 a
Erro padrão	0,47

Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si, a 1% de probabilidade, pelo teste F.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias dos biscoitos de polvilho de formulação A (90% a 95% de água, 15% de gordura vegetal e 4% de sal) recém-assados e após atingirem o equilíbrio depois de serem armazenados nas oito umidades relativas na temperatura de 40°C, encontram-se nas Figuras 4 a 12.

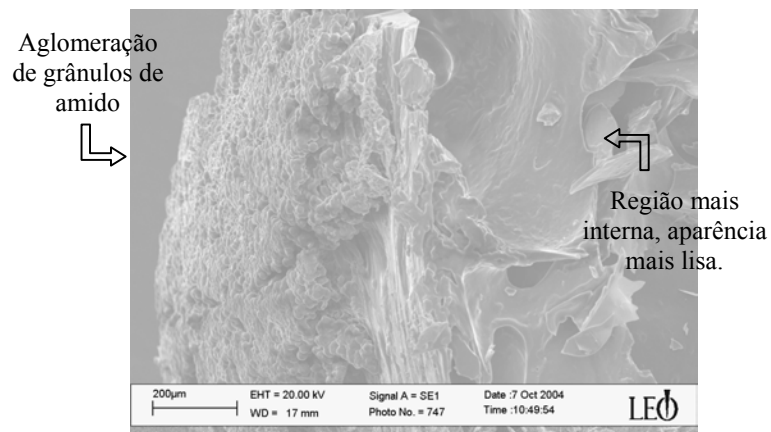
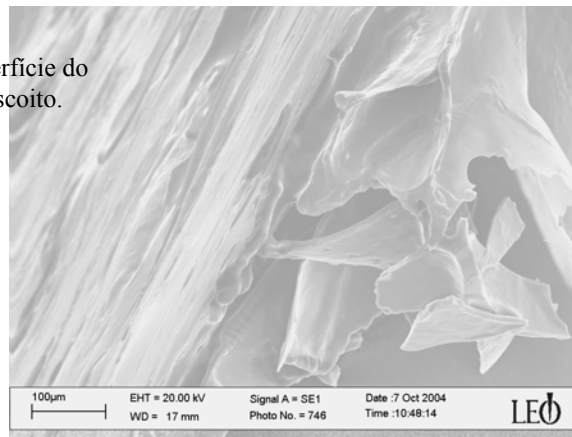


FIGURA 4 Fotomicrografias do biscoito recém-assado obtido empregando-se a formulação A. (...continua...)

FIGURA 4, Cont.

Superfície do
biscoito.



Superfície do
biscoito.

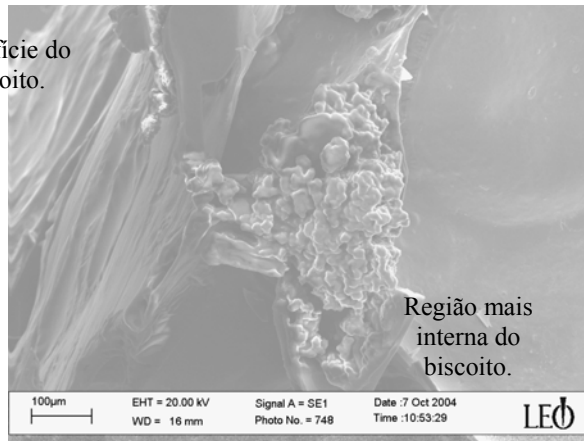




FIGURA 5 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 32%.

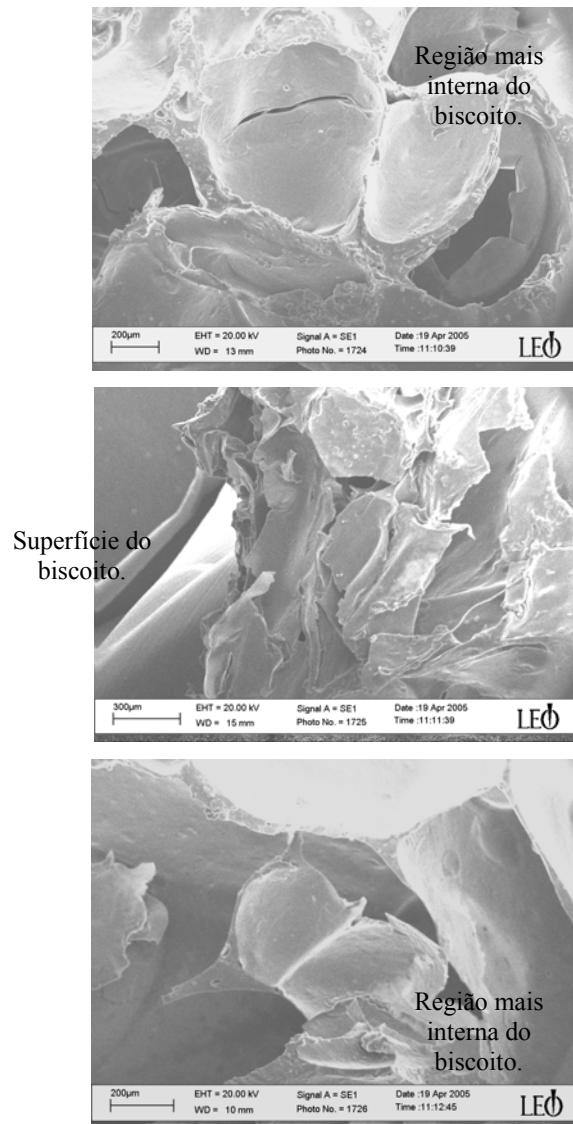


FIGURA 6 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 48%.

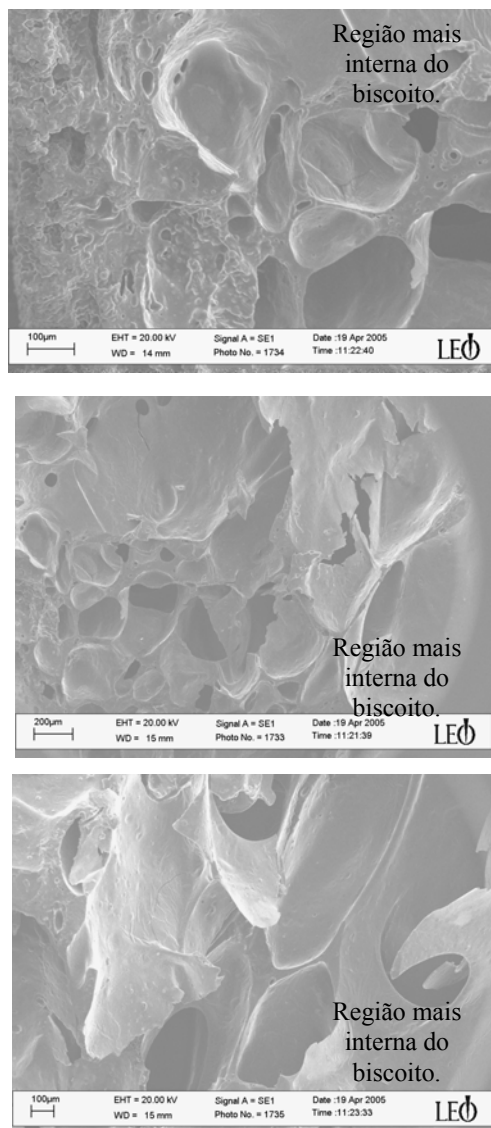


FIGURA 7 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 53%.

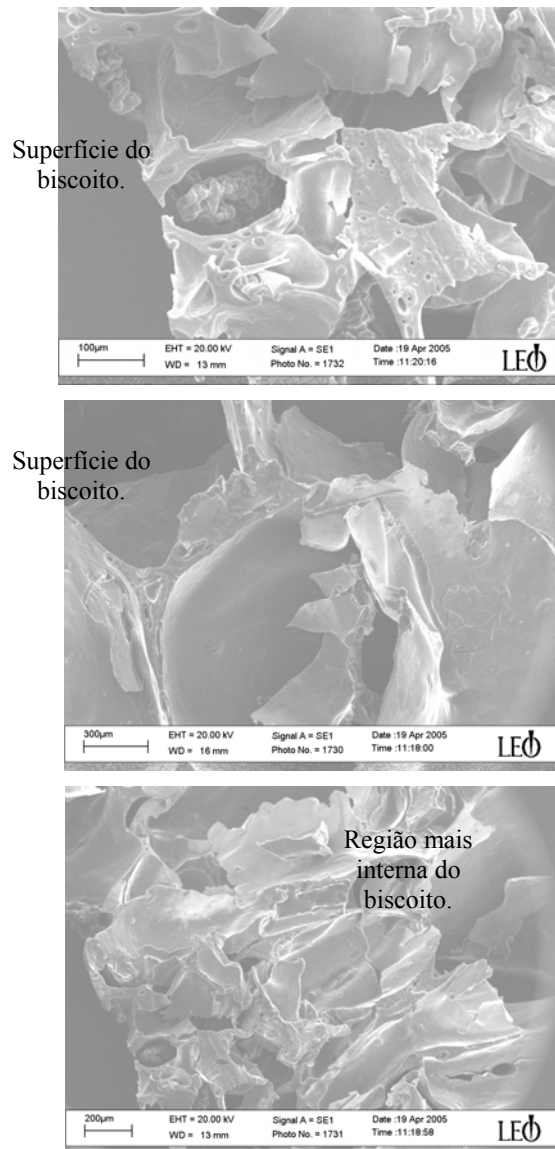


FIGURA 8 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 61%.

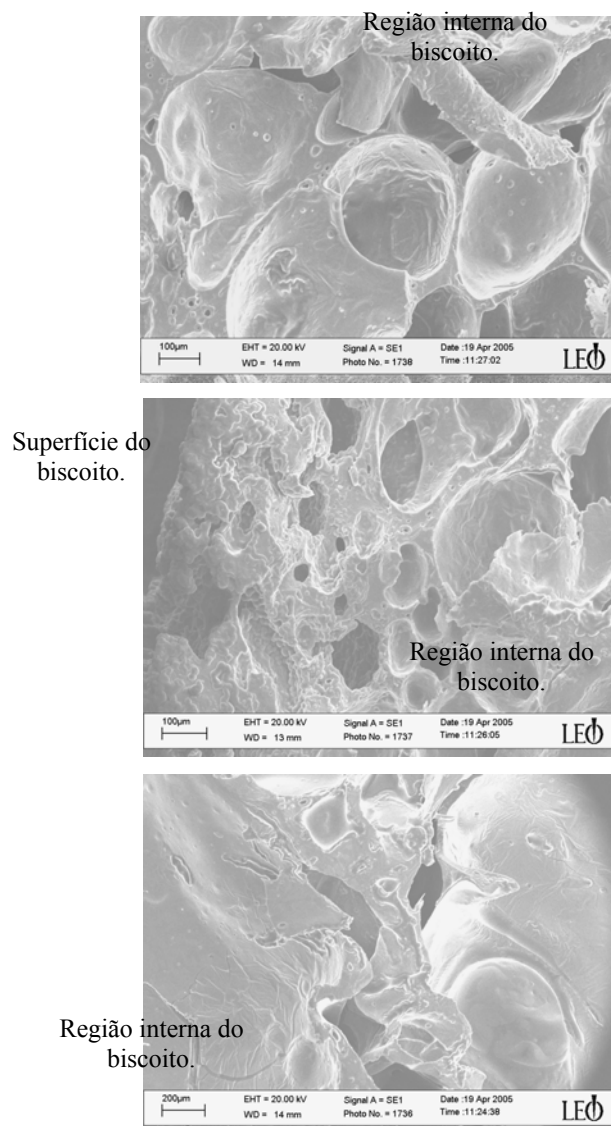


FIGURA 9 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 75%.

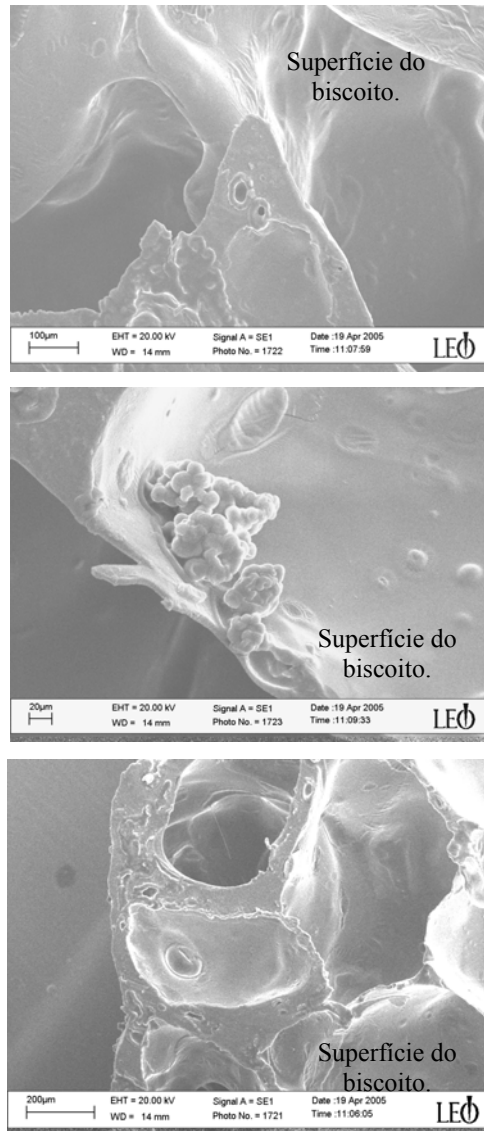


FIGURA 10 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 80%.

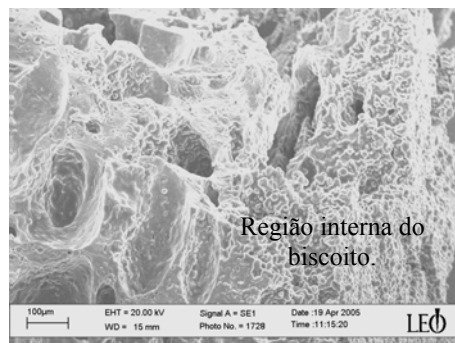
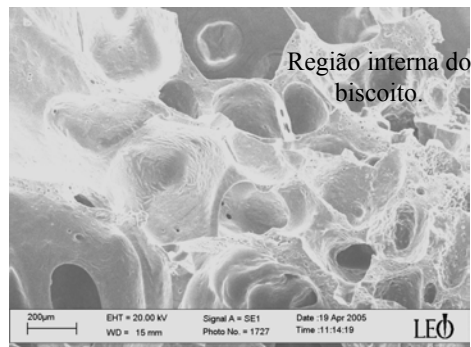


FIGURA 11 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 82%.

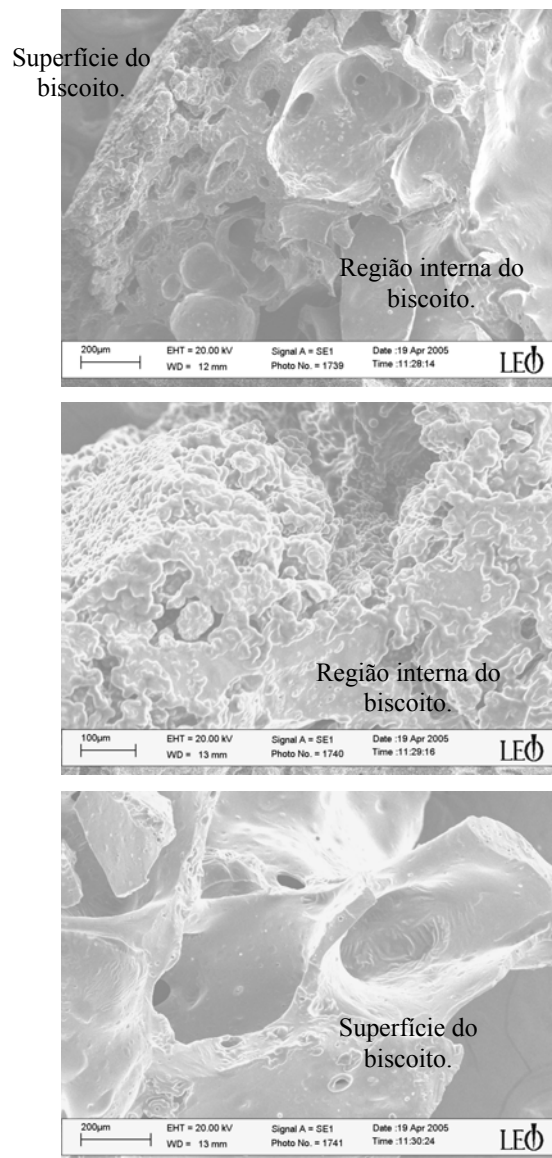


FIGURA 12 Fotomicrografias do biscoito após atingir o equilíbrio higroscópico a 40°C, na umidade relativa de 90%.

Observa-se, pela Figura 4, que os biscoitos recém-assados apresentam uma microestrutura mista, isto é, uma parte da estrutura, na região mais interna do biscoito, apresenta-se mais porosa com superfícies lisas e não há grânulo de amido íntegro. Por outro lado, na superfície externa dos biscoitos, percebe-se, ainda, a presença de grânulos íntegros, de aglomerados, fusões de grânulos de amido cuja estrutura foi rompida, resultado ou do escaldamento da massa, ou do trabalho mecânico ou, ainda, durante o forneamento, devido à ação do calor. O mesmo foi observado por Camargo et. al. (1988), por meio de análises microscópicas, que os grânulos apresentaram-se com diferentes graus de integridade, segundo a sua posição no biscoito: os grânulos da superfície apresentam-se íntegros e sem inchamento. É provável que, durante o forneamento, os grânulos da superfície sejam desidratados e aqueles do interior sejam gelatinizados, provocando a expansão do biscoito.

Verifica-se, pelas Figuras 5, 6, 7 e 8 que, durante o armazenamento, a estrutura dos biscoitos foi sendo alterada. Nas umidades relativas maiores (75%, 80%, 82% e 90%), Figuras 9, 10, 11 e 12, respectivamente, após o período de armazenamento para atingir o equilíbrio higroscópico, observam-se regiões mais lisas e grânulos de amido se desfazendo. Na estrutura interna do biscoito observam-se poros de dimensões menores com paredes rugosas.

Isso pode ser devido ao fato de que os grânulos de amido apresentavam uma estrutura já comprometida devido ao escaldamento, ao trabalho mecânico durante o preparo da massa e ao forneamento e, quando os biscoitos foram submetidos ao armazenamento, conforme a disponibilidade de água no ambiente, a penetração da água nos grânulos se tornou mais fácil, permitindo uma maior desintegração desses grânulos resultando em uma estrutura mais homogênea e lisa, principalmente na sua superfície mais externa.

4.3 Análise utilizando o raio laser

Na Figura 13 estão plotados os resultados da iluminação a laser das amostras de biscoito de polvilho do tratamento A (90% a 95% de água, 15% de gordura vegetal e 4% de sal) armazenados nos diferentes ambientes de umidade relativa a 14°C.

Na amostra armazenada na umidade relativa de 91%, houve uma elevação do movimento molecular com o tempo, seguido por uma redução, quando os biscoitos tendem a atingir taxa de sorção próxima a zero. Nas outras três umidades relativas (56%, 70% e 82%), a variação do momento de inércia e, conseqüentemente, da mobilidade molecular, foi menos significativa.

Durante a condução das análises no raio laser, verificou-se o amolecimento das amostras dos biscoitos armazenados nas umidades relativas de 82% e 91%, sendo mais evidente para as amostras armazenadas na umidade relativa de 91%. Para as amostras de biscoito acondicionadas nas umidades relativas, 56% e 70%, não foram observadas alterações na textura do material (amolecimento). Tal comportamento comprova que os biscoitos armazenados sob as duas umidades relativas maiores adsorveram mais água do que as demais sendo que, para as amostras de biscoito acondicionadas no ambiente com umidade relativa de 91%, o ganho de água foi maior. Provavelmente, nas primeiras horas de armazenamento, a taxa de sorção de água pelos biscoitos é maior, de maneira muito abrupta, e, na umidade relativa de 91%, este efeito foi mais pronunciado, causando uma maior movimentação molecular. À medida que se aproximava do equilíbrio, essa movimentação diminuía, devido, provavelmente, à adaptação às condições do meio, diminuindo, conseqüentemente, o momento de inércia, o que explicaria o resultado observado.

Segundo Oulamara et al. (1989) e Xu et al. (1995), quanto maior o momento de inércia, maior é a atividade do material iluminado, isto é, maior a mobilidade molecular superficial e interna.

Outro fenômeno que, também pode ser analisado, é, que como o biscoito de polvilho se encontra no estado vítreo, o aumento do teor de umidade poderá levar à diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que a água atua como um plasticida dos carboidratos. Quando a T_g atinge valores menores que a temperatura de armazenamento, o biscoito sofre a transição vítrea, passando para o estado gomoso de elevado movimento molecular, caracterizado pelo seu amolecimento, como foi observado para aqueles armazenados no ambiente com umidade relativa de 91%.

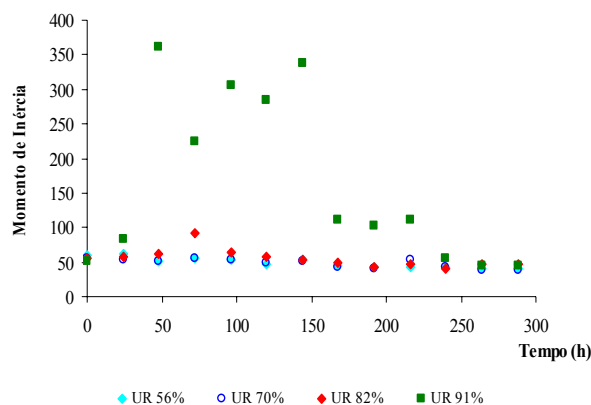


FIGURA 13 Atividade molecular do biscoito de polvilho com o tempo de armazenamento em diferentes umidades relativas à temperatura de 14°C.

4.4 Análise de cor

Os dados da Tabela 2A (Anexo) mostram a análise de variância dos valores de diferença de cor (ΔE^*), em função da gordura vegetal (GV), do sal e da água. Observa-se que a interação GV x água x sal foi significativa a 1% de probabilidade.

O valor de ΔE^* está relacionado com a cor dos biscoitos, ou seja, se estes estão mais claros ou mais escuros. Quanto maior o valor de ΔE^* , mais escuro é o biscoito.

O desdobramento do efeito da água no ΔE^* , em função da gordura vegetal e do sal, pode ser visto na Tabela 10. Observa-se que, na formulação em que foi empregada uma menor quantidade de GV, a retirada do sal causou um aumento significativo ($P \leq 0,01$) de ΔE^* , independentemente da quantidade de água utilizada. Verifica-se também que, nas formulações com menor teor de gordura vegetal, a redução da quantidade de água empregada aumentou significativamente ($P \leq 0,01$) o ΔE^* , na presença ou não do sal. Já na formulação preparada com uma maior quantidade de GV, a retirada do sal aumentou significativamente ($P \leq 0,01$) o ΔE^* para a formulação na qual foi utilizada uma menor quantidade de água, o que não foi observado naquela que empregou um teor de água maior no preparo da massa do biscoito, no qual o ΔE^* não variou significativamente ($P > 0,01$). Contudo, para as formulações com maior teor de GV, o aumento do teor de água naquelas que continham sal aumentou significativamente ($P \leq 0,01$) o ΔE^* . Já para aquelas sem sal, o ΔE^* não foi influenciado significativamente ($P > 0,01$) com a variação da água na formulação de preparo dos biscoitos de polvilho.

TABELA 10 Valores médios de diferença de cor (ΔE^*) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal (GV) e da água para cada nível de sal.

Sal	ΔE^*			
	GV (15%)		GV (10%)	
	Água (90-95%)	Água (80-85%)	Água (90-95%)	Água (80-85%)
4%	70,19 Aa	65,51 Bb	67,01 Bb	68,89 Ba
0%	70,28 Aa	70,15 Aa	69,48 Ab	70,80 Aa
Erro padrão	0,19	0,19	0,19	0,19

Médias seguidas pela mesma letra, minúscula nas linhas para cada nível de gordura vegetal e maiúscula nas colunas, para cada nível de água, não diferem entre si, a 1 % de probabilidade, pelo teste F.

Os dados da Tabela 11 mostram o efeito da gordura vegetal, em função do sal e da água nos valores de diferença de cor dos biscoitos.

Observa-se que, na formulação em que foi utilizada uma maior quantidade de água, o aumento do teor de gordura aumentou significativamente ($P \leq 0,01$) a diferença de cor (ΔE^*) entre os biscoitos independentemente da presença ou não do sal. E, ao empregar menor quantidade de água, a redução do teor de gordura vegetal provocou um aumento significativo ($P \leq 0,01$) da diferença de cor entre os biscoitos, com a presença ou não do sal na sua formulação.

De acordo com Araújo (1999), a gordura, ao ser aquecida (aproximadamente 180°C) e na presença de água, sofre alterações como, por exemplo, o aumento do teor de ácidos graxos livres, de coloração, de substâncias polares e poliméricas. O escurecimento pode ser atribuído à presença de compostos de natureza não-polar oriundos do alimento solubilizados na gordura.

Provavelmente foi o que ocorreu nos biscoitos de polvilho com maior teor de água e gordura, uma vez que a temperatura de assamento de $190^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, sob um período de 20 minutos, pode ter sido o suficiente para que a gordura sofresse alterações. Porém, este fato não foi observado nas formulações nas quais se utilizou uma menor quantidade de água. Nestas, a redução da gordura vegetal empregada no preparo da massa aumentou significativamente ($P < 0,01$) o ΔE^* .

TABELA 11 Valores médios de diferença de cor (ΔE^*) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal (GV) e do sal para cada nível de água.

Sal	ΔE^*			
	Água (90% a 95%)		Água (80% a 85%)	
	GV (15%)	GV (10%)	GV (15%)	GV (10%)
4%	70,19 Aa	67,01 Bb	65,51 Bb	68,89 Ba
0%	70,28 Aa	69,48 Ab	70,15 Ab	70,80 Aa
Erro padrão	0,19	0,19	0,19	0,19

Médias seguidas pela mesma letra, minúscula nas linhas para cada nível de água, não diferem entre si, a 1 % de probabilidade, pelo teste F.

4.5 Densidade

Os dados da Tabela 2A (Anexo) mostram a análise de variância dos valores de densidade do biscoito de polvilho recém-assado, em função da gordura (GV), do sal e da água. Observa-se que a interação GV x água x sal foi significativa a 1% de probabilidade.

Os efeitos da quantidade de gordura vegetal, em função da quantidade de água e sal utilizada na formulação dos biscoitos de polvilho sobre a densidade destes são expostos na Tabela 12. Verifica-se que houve um aumento significativo ($P \leq 0,01$) da densidade dos biscoitos com a redução, na formulação, do teor de gordura vegetal para uma maior quantidade de água empregada no preparo da massa, sem a adição de sal e também ao diminuir a porcentagem de água e adicionar sal à massa. Este fato não foi observado nas formulações com maior teor de água e sem sal e naquelas com menor quantidade de água e com sal, nas quais a variação da quantidade de GV utilizada no preparo da massa não causou efeito significativo ($P > 0,01$) na densidade dos biscoitos de polvilho azedo.

Percebe-se também que, na formulação preparada com uma maior quantidade de água e menos gordura, a retirada do sal, aumentou significativamente ($P \leq 0,01$) a densidade dos biscoitos de polvilho. Por outro lado, nas formulações nas quais foi utilizada uma menor quantidade de água e menos gordura, a retirada do sal, reduziu significativamente ($P \leq 0,01$) a densidade dos biscoitos de polvilho.

Contudo, observa-se, na Tabela 12, que as formulações com maior quantidade de GV, tanto para a formulação com maior ou com menor teor de água, a variação do sal não teve efeito significativo ($P < 0,01$) sobre os valores de densidade dos biscoitos de polvilho.

TABELA 12 Valores médios de densidade (g/cm^3) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal (GV) e do sal para cada nível de água.

GV	Densidade (g/cm^3)			
	Água (90% a 95%)		Água (80% a 85%)	
	Sal (4%)	Sal (0%)	Sal (4%)	Sal (0%)
15%	0,05 Aa	0,05 Ab	0,05 Ab	0,07 Aa
10%	0,07 Ba	0,73 Aa	0,33 Aa	0,13 Ba
Erro padrão	0,05	0,05	0,05	0,05

Médias seguidas pela mesma letra, minúscula nas colunas para cada nível de sal e maiúscula nas linhas, para cada nível de água, não diferem entre si, a 1 % de probabilidade, pelo teste F.

Os dados da Tabela 13 mostram o efeito da quantidade de água utilizada na formulação dos biscoitos, em função da gordura vegetal (GV) e do sal nos valores de densidade dos biscoitos.

TABELA 13 Valores médios de densidade (g/cm^3) e erro padrão dos biscoitos de polvilho, em função da quantidade de gordura vegetal (GV) e da água para cada nível de sal.

GV	Densidade (g/cm^3)			
	Sal (4%)		Sal (0%)	
	Água (90% a 95%)	Água (80% a 85%)	Água (90% a 95%)	Água (80% a 85%)
15%	0,05 a	0,05 a	0,05 a	0,07 a
10%	0,07 b	0,33 a	0,73 a	0,13 b
Erro padrão	0,05	0,05	0,05	0,05

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas linhas, para cada nível de sal, não diferem entre si, a 1 % de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se que houve um aumento significativo ($P \leq 0,01$) na densidade do biscoito com a redução do teor de água na formulação quando a massa foi preparada com menor quantidade de gordura vegetal e com adição de sal. Percebe-se, também, que ocorreu um aumento significativo ($P \leq 0,01$) no valor da densidade com o aumento do teor de água na formulação, para uma menor quantidade de gordura vegetal e ausência de sa. Não houve diferença significativa ($P > 0,01$) na densidade do biscoito quando a massa foi preparada com uma maior porcentagem de gordura vegetal, independentemente da quantidade de água e de sal utilizados na formulação.

Silva et al. (1998) verificaram que o índice de expansão, conseqüentemente a densidade, é altamente dependente da velocidade de gelatinização do amido, a qual está diretamente correlacionada com a quantidade de água disponível. De acordo com D'Appolonia (1972) e Spies & Hosney (1982), um dos maiores efeitos da adição de soluto é que ele compete com o amido pela água reduzindo, assim, a quantidade de água disponível para o processo de gelatinização. Isso pode explicar, neste trabalho, o aumento da densidade do biscoito quando se adicionou uma menor quantidade de água e se colocou sal, pois isso pode ter retardado o processo de gelatinização, diminuindo a expansão do biscoito de polvilho azedo e seu volume. Assim, como a densidade é inversamente proporcional ao volume, conseqüentemente, há um aumento da densidade. Associa-se o fato de que uma menor quantidade de GV implica numa menor capacidade de aprisionar células de ar, diminuindo a expansão dos biscoitos, aumentando a densidade destes.

Pereira (1998) verificou que, em pães de queijo, a capacidade das gorduras de aumentar o volume é progressiva quando se adiciona até cerca de 25% a 30% em relação à massa de polvilho azedo. D'Appolonia & McArthur

(1974) citados por Pereira (1998) observaram que pães que apresentam uma quantidade reduzida de gordura têm volume pequeno. Esses fatos, talvez, possam explicar o que ocorreu nos biscoitos com menor teor de GV, sem sal e maior quantidade de água. Isso porque, com o aumento da quantidade de água, a concentração de GV na massa foi diluída, diminuindo a capacidade de aumento do volume e aumentando, assim, a densidade, uma vez que uma das propriedades da GV é atuar como agente aerador devido à sua capacidade de aprisionar células de ar favorecendo a expansão do volume dos biscoitos durante o forneamento. O que explica, também, que a densidade dos biscoitos não foi influenciada quando se manteve uma concentração maior de GV e variaram os teores de água e sal.

Os fabricantes de biscoito de polvilho desejam que os biscoitos assados tenham uma baixa densidade, apresentando, assim, uma aparência expandida, ou seja, um maior volume de expansão. Esse é um aspecto de grande interesse, uma vez que muitos biscoitos são comercializados por volume e não por peso ou por unidade, segundo Rivera (1997).

4.6 Equilíbrio higroscópico

As umidades de equilíbrio dos biscoitos de polvilho foram atingidas entre 3 e 50 dias, dependendo da temperatura e da umidade relativa de armazenamento, como mostrado nas Tabelas 14 a 21. As mesmas tabelas exibem também o teor de umidade de equilíbrio dos biscoitos, em que a_w é a atividade de água e X_e é o teor de umidade dos biscoitos no equilíbrio, expresso em g água/100 g de biscoito na base seca, para uma dada temperatura.

Como foi utilizado o método gravimétrico, que consiste na determinação da mudança de massa das amostras em equilíbrio com diferentes umidades

relativas, considerou-se que as amostras de biscoito de polvilho atingiram o equilíbrio quando $\Delta < 0,01$ g, ou seja, a diferença entre P_n e P_{n-1} foi menor que 0,01 g, em que P_n = massa do biscoito de polvilho em gramas na enésima medida.

Percebeu-se que o número de dias decorridos até os biscoitos atingirem o equilíbrio higroscópico foi menor com o aumento da temperatura do ambiente. Prado (1998), estudando o equilíbrio higroscópico das isothermas de sorção e de dessorção de tâmaras nas temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C também constatou que, quanto maior a temperatura, menor era o tempo para que as tâmaras atingissem o equilíbrio. O mesmo comportamento foi observado também por Arslan & Togrul (2005), estudando isothermas de sorção de água de macarrão armazenados em câmaras sob umidades relativas controladas nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

Uma possível explicação para esse fato é que, a uma umidade relativa constante, um aumento na temperatura diminui a capacidade de sorção. Essa tendência pode ser explicada considerando o estado de excitação das moléculas. A temperaturas elevadas, as moléculas estão em um estado elevado de excitação, aumentando, assim, a distância entre elas e diminuindo as forças atraentes entre as mesmas. Isso conduz a uma diminuição no grau de sorção de água a uma determinada atividade de água com temperatura crescente (McLaughlin & Magee, 1998).

TABELA 14 Umidade de equilíbrio (Xe) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação A (90% a 95% de água, 15% de GV e 4% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	Xe	a _w	dias	Xe	a _w	dias	Xe	a _w
16	9,7715	0,33	07	8,4089	0,32	04	2,6991	0,32
18	13,7292	0,56	08	9,6150	0,51	07	7,9810	0,48
16	10,3802	0,59	08	9,2767	0,56	05	5,9379	0,53
36	12,8396	0,70	08	10,5434	0,64	06	8,7792	0,61
37	18,1445	0,76	15	15,1917	0,75	10	11,5541	0,75
37	17,4609	0,82	17	15,3220	0,81	10	16,0177	0,80
37	20,5891	0,86	16	16,9702	0,84	10	11,2672	0,82
37	20,2552	0,91	17	21,1955	0,90	10	21,6019	0,90

TABELA 15 Umidade de equilíbrio (Xe) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação B (90% a 95% de água, 15% de GV e 0% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	Xe	a _w	dias	Xe	a _w	dias	Xe	a _w
21	10,9361	0,33	07	8,0161	0,32	04	11,0449	0,32
21	12,9802	0,56	08	7,1208	0,51	07	8,1486	0,48
21	14,1162	0,59	08	8,4711	0,56	05	6,5277	0,53
26	14,8365	0,70	08	8,8468	0,64	06	10,0122	0,61
31	16,0609	0,76	15	10,3693	0,75	10	10,9464	0,75
40	18,4938	0,82	17	10,8958	0,81	10	13,4265	0,80
41	18,6040	0,86	16	11,7346	0,84	10	10,0953	0,82
50	21,9645	0,91	17	13,0832	0,90	10	12,0315	0,90

TABELA 16 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação C (90% a 95% de água, 10% de GV e 4% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
12	6,8803	0,33	07	8,8197	0,32	17	21,3656	0,32
12	11,7631	0,56	07	9,5106	0,51	16	22,4553	0,48
12	12,1562	0,59	07	10,0126	0,56	09	18,7517	0,53
19	14,1046	0,70	07	11,3623	0,64	16	16,4770	0,61
34	17,6207	0,76	11	13,3015	0,75	09	5,3965	0,75
40	18,6189	0,82	14	15,2652	0,81	18	14,9429	0,80
40	21,7924	0,86	16	19,1665	0,84	18	2,7269	0,82
40	25,1618	0,91	21	22,8591	0,90	21	22,7081	0,90

TABELA 17 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação D (90% a 95% de água, 10% de GV e 0% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
14	14,8535	0,33	08	7,9255	0,32	17	15,9966	0,32
15	18,9157	0,56	11	7,8354	0,51	16	12,2691	0,48
20	17,3291	0,59	10	8,5899	0,56	12	1,8404	0,53
21	20,2042	0,70	18	9,9398	0,64	10	5,3362	0,61
23	22,6976	0,76	16	12,1405	0,75	18	21,8368	0,75
26	23,2083	0,82	11	11,5575	0,81	18	10,9191	0,80
32	19,1723	0,86	17	12,1515	0,84	18	29,5370	0,82
41	26,5796	0,91	19	14,9189	0,90	20	6,5248	0,90

TABELA 18 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação E (80% a 85% de água, 15% de GV e 4% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
20	7,2866	0,33	12	7,6885	0,32	17	3,0513	0,32
20	11,8108	0,56	12	8,1129	0,51	15	10,1860	0,48
20	11,9037	0,59	12	8,8355	0,56	17	9,6790	0,53
30	13,4205	0,70	12	11,1993	0,64	18	15,7614	0,61
48	16,2328	0,76	14	11,6121	0,75	19	23,8599	0,75
50	20,0538	0,82	19	13,1516	0,81	20	13,4422	0,80
50	22,4060	0,86	12	16,8395	0,84	18	11,7001	0,82
50	24,8097	0,91	19	19,4194	0,90	20	26,7622	0,90

TABELA 19 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação F (80% a 85% de água, 15% de GV e 0% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
16	10,0174	0,33	10	7,3800	0,32	05	6,7308	0,32
16	11,7950	0,56	14	8,7276	0,51	08	7,6427	0,48
16	13,0433	0,59	14	9,4838	0,56	08	8,4729	0,53
20	13,3427	0,70	12	10,3389	0,64	10	10,4547	0,61
22	16,6257	0,76	16	11,8806	0,75	07	13,3294	0,75
40	18,1008	0,82	18	12,8928	0,81	07	12,3116	0,80
43	17,3405	0,86	18	14,2199	0,84	08	12,6159	0,82
47	21,4888	0,91	19	18,3286	0,90	12	15,8981	0,90

TABELA 20 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação G (80% a 85% de água, 10% de GV e 4% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
21	9,4736	0,33	7	6,5328	0,32	04	7,7000	0,32
21	13,1118	0,56	10	9,2027	0,51	08	13,8932	0,48
22	12,7170	0,59	12	9,6717	0,56	06	10,8386	0,53
28	14,0996	0,70	12	11,8878	0,64	05	11,1176	0,61
29	17,7824	0,76	14	14,9180	0,75	08	15,1075	0,75
34	18,5520	0,82	14	15,6185	0,81	09	17,3112	0,80
35	24,2421	0,86	14	18,6937	0,84	09	20,5359	0,82
36	29,4041	0,91	14	25,0249	0,90	07	27,6874	0,90

TABELA 21 Umidade de equilíbrio (X_e) e número médio de dias decorridos para alcançar este equilíbrio na sorção de água, nos biscoitos elaborados com formulação H (80% a 85% de água, 15% de GV e 0% de sal).

Temperatura (°C)								
14			30			40		
dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w	dias	X_e	a_w
28	12,1467	0,33	09	10,2578	0,32	03	6,7351	0,32
28	13,4126	0,56	19	12,3368	0,51	04	10,0257	0,48
32	14,8395	0,59	11	10,4222	0,56	11	33,6449	0,53
37	15,7361	0,70	08	10,8266	0,64	04	12,2697	0,61
36	16,2915	0,76	14	11,9481	0,75	09	13,3193	0,75
29	17,4421	0,82	15	12,7236	0,81	07	15,0400	0,80
42	32,3870	0,86	16	13,8967	0,84	08	17,9163	0,82
48	22,0111	0,91	19	17,2866	0,90	08	16,7823	0,90

4.7 Cinética de sorção

Fez-se o estudo da cinética de sorção para se avaliar o comportamento dos biscoitos em relação ao ganho ou perda de água, quando armazenados em ambientes de umidades relativas diferentes nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C.

De acordo com Roudant et al. (1998), a transferência de água é um problema comum em alimentos compostos, pois no produto crocante, da qual a base é cereal, a perda desta crocância está fortemente relacionada às mudanças do teor de umidade.

A influência da umidade relativa na sorção de água pelos biscoitos com diferentes formulações nas três temperaturas, durante o armazenamento até que atingisse o equilíbrio higroscópico pode ser vista nas figuras 14, 15 e 16.

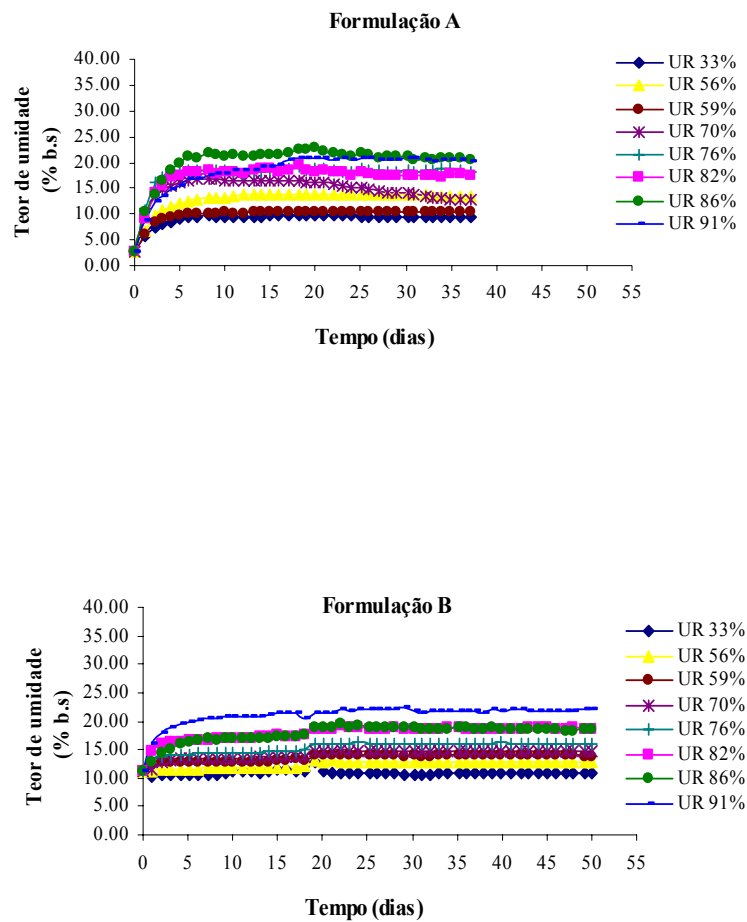


FIGURA 14 Curvas de cinética de sorção de biscoitos expostos a diferentes níveis de umidade relativa, em temperatura ambiente controlada de 14°C. (... continua ...)

FIGURA 14, Cont.

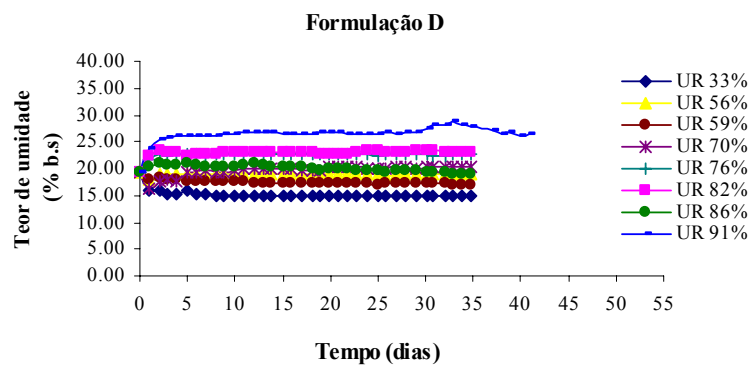
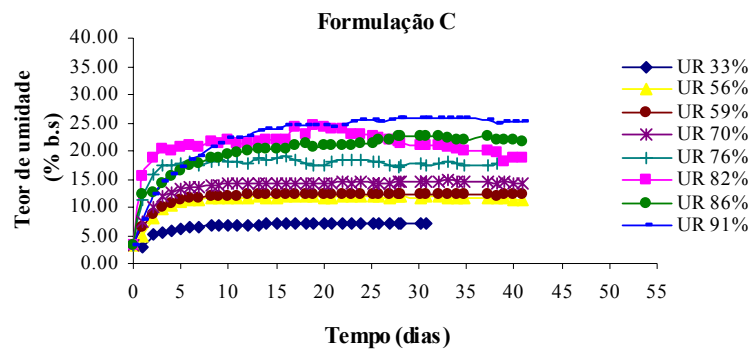


FIGURA 14, Cont.

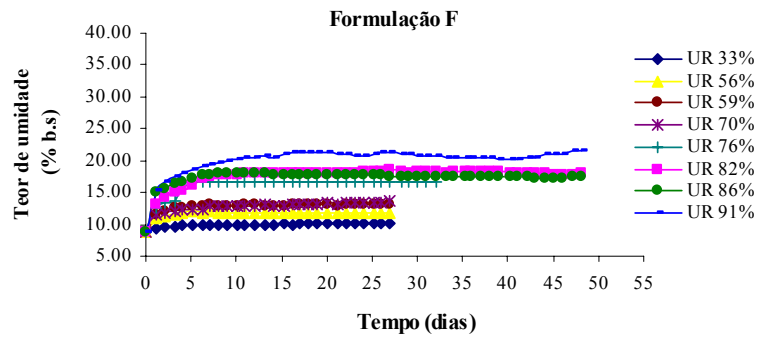
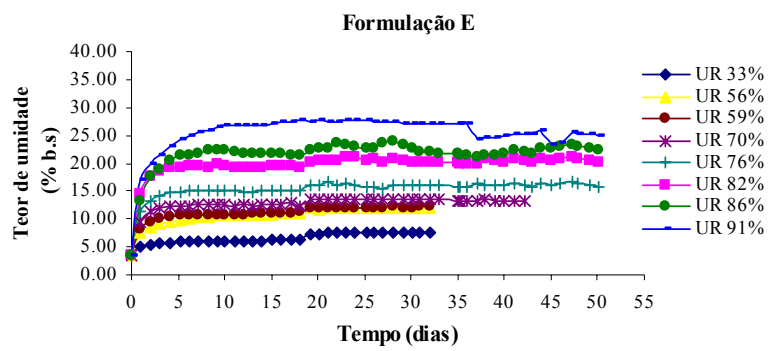
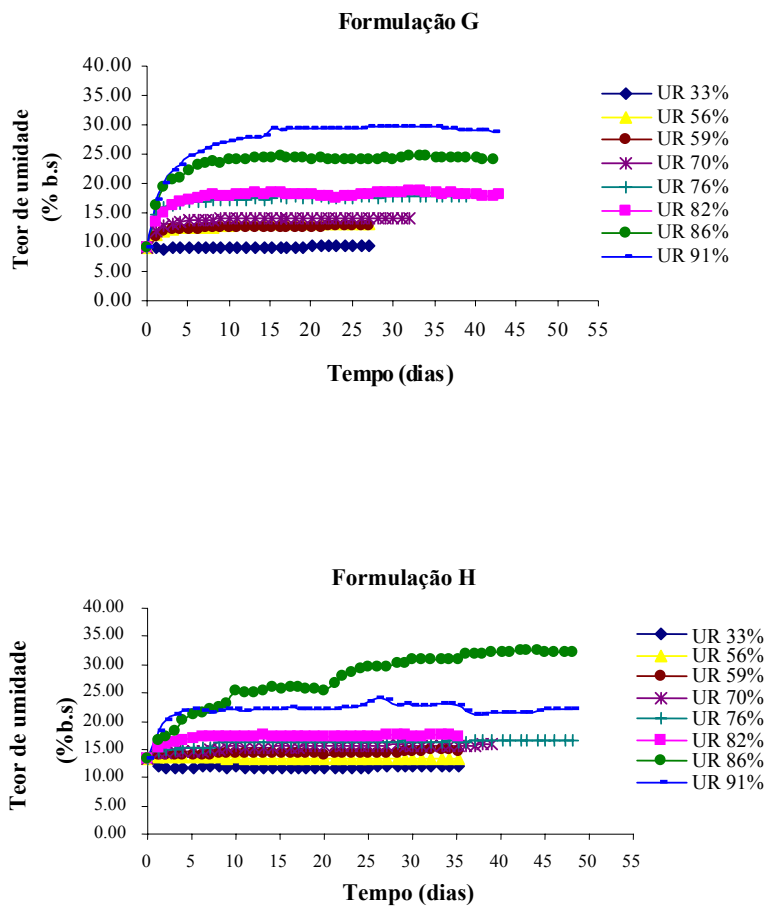


FIGURA 14, Cont.



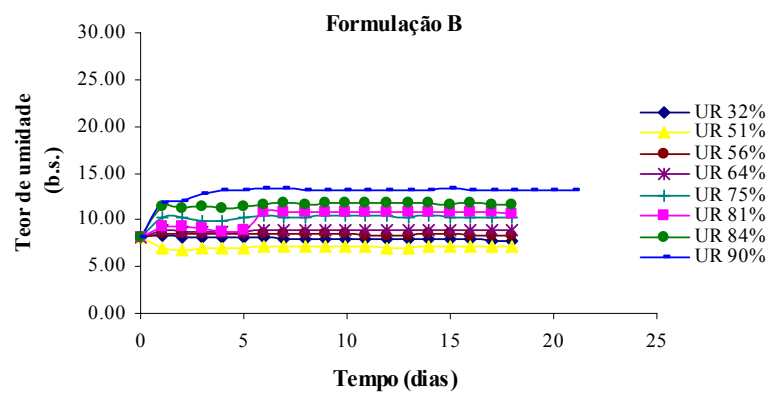
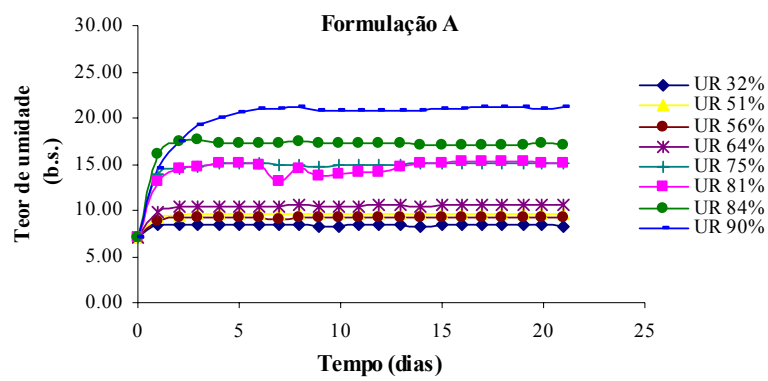


FIGURA 15 Curvas de cinética de sorção de biscoitos expostos a diferentes níveis de umidade relativa, em temperatura ambiente controlada de 30°C. (...continua...)

FIGURA 15, Cont.

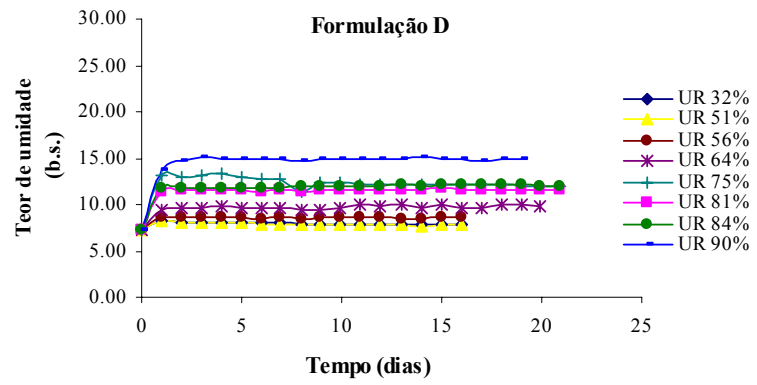
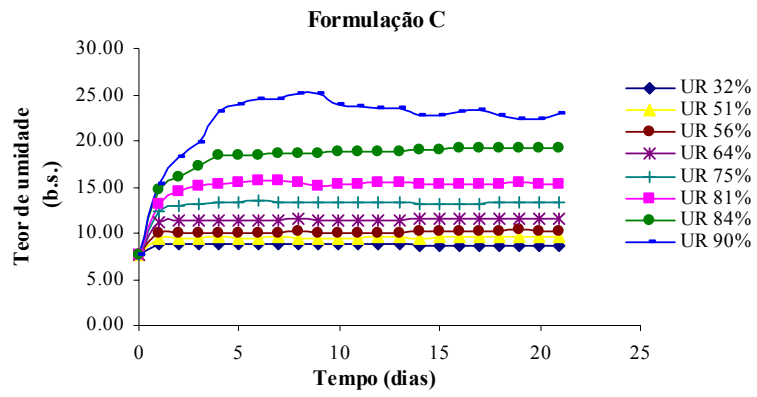


FIGURA 15, Cont.

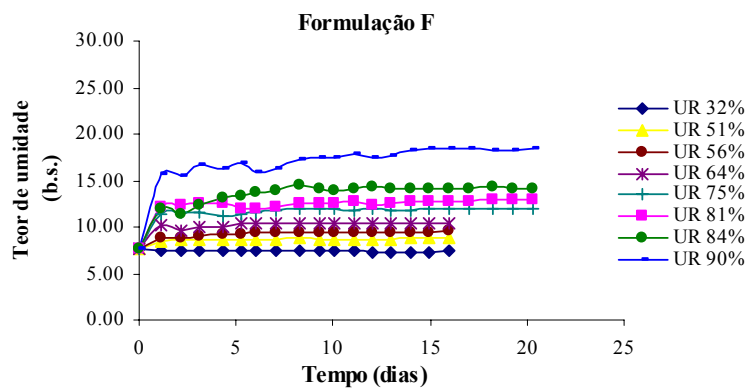
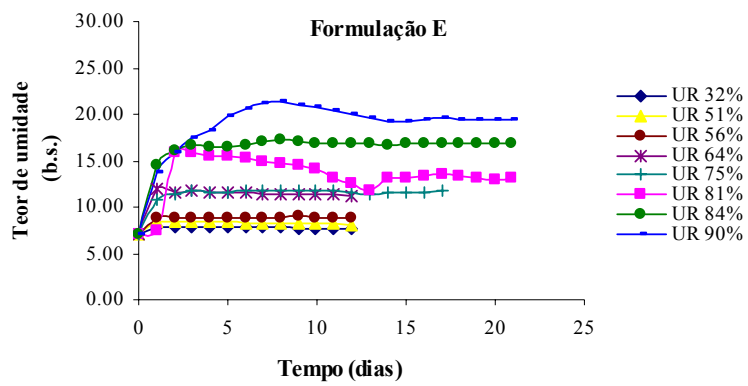
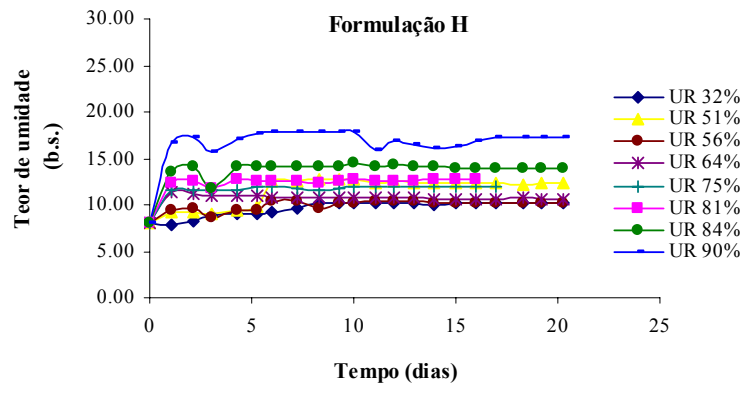
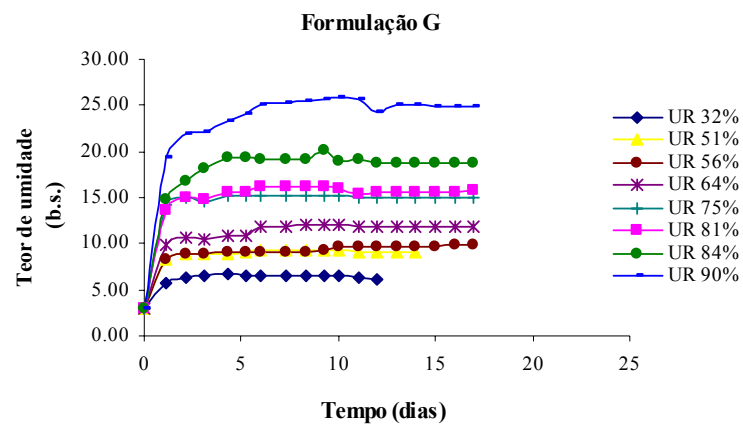


FIGURA 15, Cont.



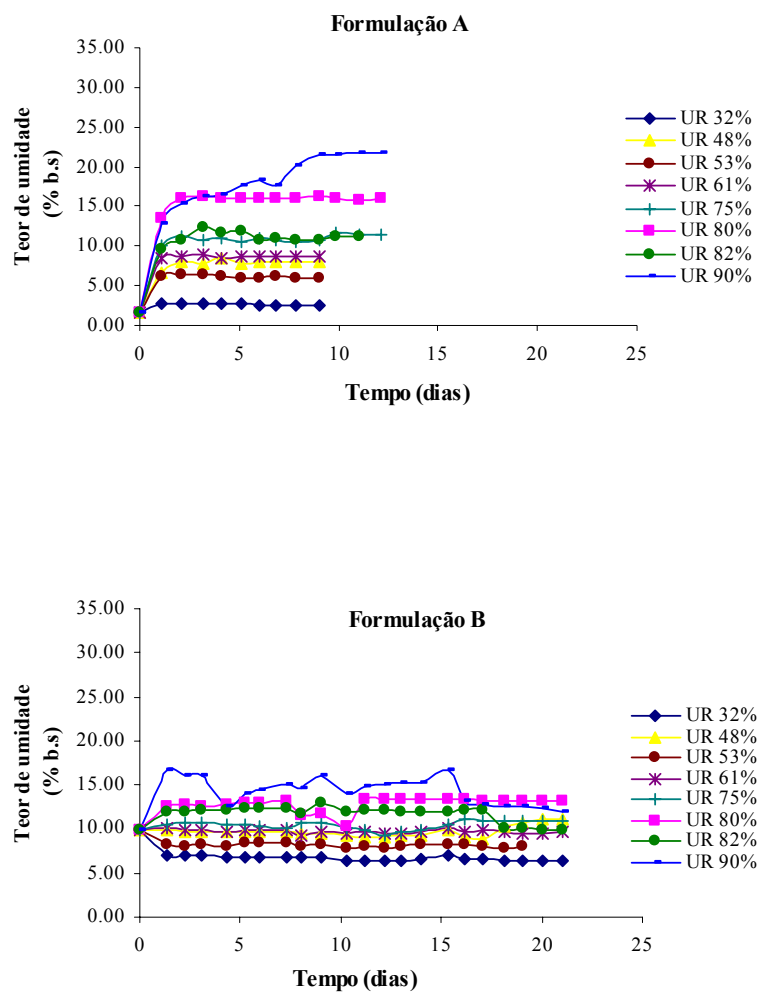


FIGURA 16 Curvas de cinética de sorção de biscoitos expostos a diferentes níveis de umidade relativa, em temperatura ambiente controlada de 40°C. (...continua...)

FIGURA 16, Cont.

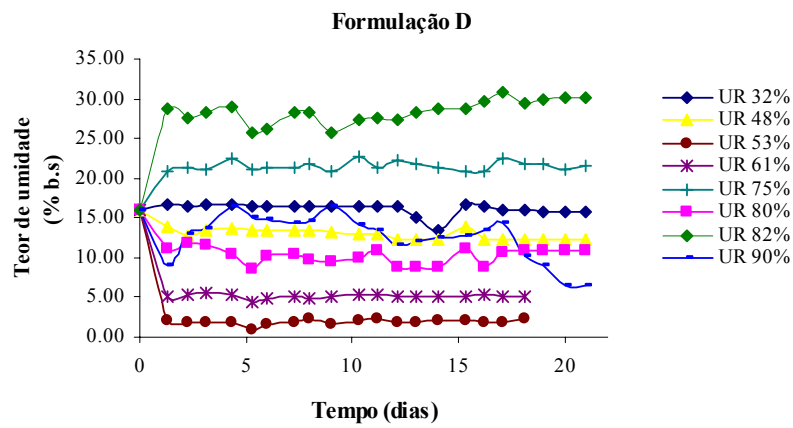
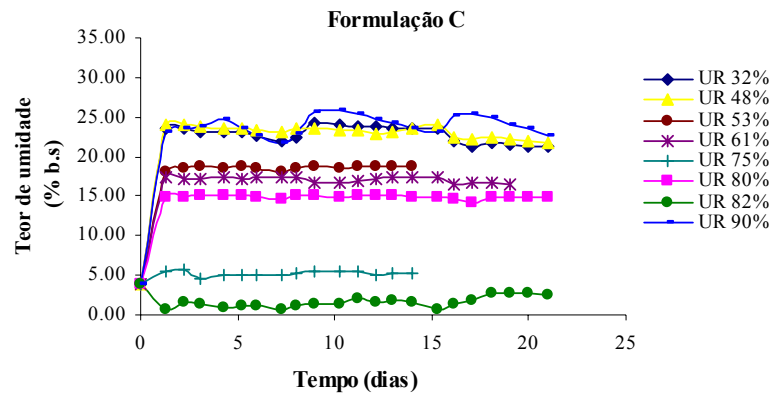


FIGURA 16, Cont.

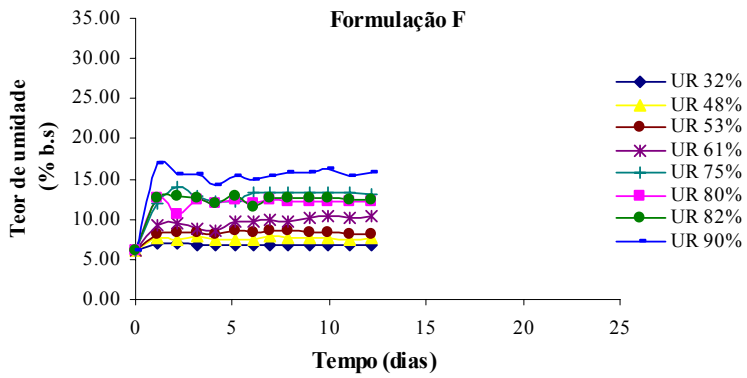
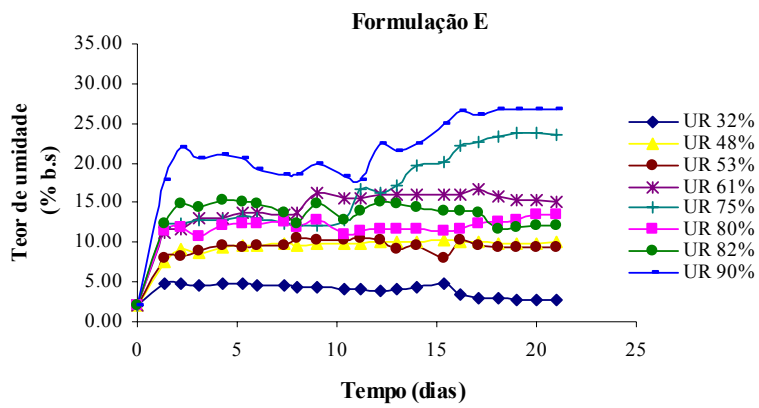
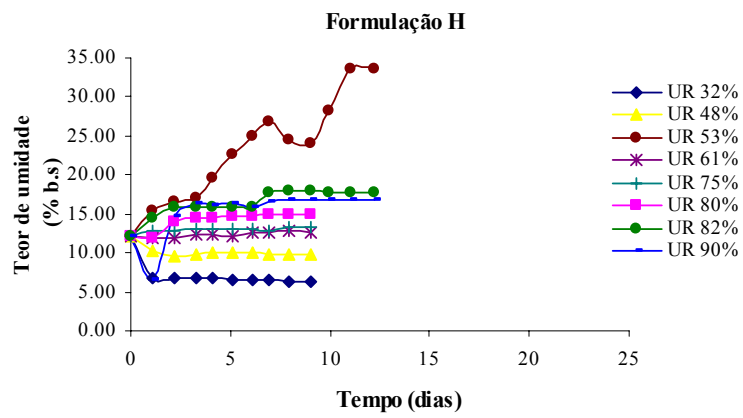
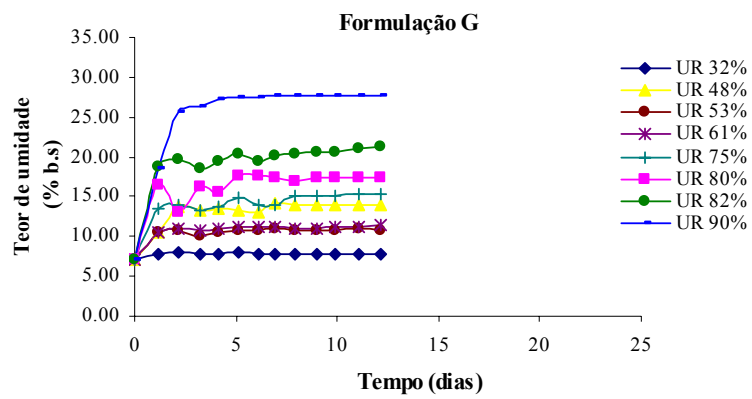


FIGURA 16, Cont.



Observa-se, pelas Figuras 14 e 15, que, no caso dos biscoitos armazenados em umidades relativas maiores que 70% a 14°C e 30°C, o número de dias decorridos até atingirem o teor de água de equilíbrio é maior para todas as formulações exceto para a umidade relativa de 81% na temperatura de 30°C nos biscoitos de formulação D e para a umidade relativa de 84% nos biscoitos de formulação E. Por outro lado, pela Figura 16, que mostra a cinética de sorção dos biscoitos armazenados a 40°C, percebe-se que não há uma regularidade em termos de dias decorridos, para atingirem o equilíbrio em relação à umidade relativa em que foram armazenados os biscoitos. O que se esperava era que os biscoitos armazenados sob umidades relativas menores atingissem o equilíbrio mais rápido do que aqueles armazenados em umidades relativas mais elevadas, comportamento nem sempre observado nesta temperatura.

Durante a condução do experimento, notou-se que os biscoitos armazenados nas umidades relativas abaixo de 60%, na temperatura de 40°C, eram mais estáveis estruturalmente em relação àqueles armazenados em umidades maiores para a mesma temperatura. Tal fato foi constatado durante a manipulação dos biscoitos, pois, ao retirá-los dos recipientes com uma pinça para efetuar as pesagens, percebia-se claramente que eles não sofreram amolecimento. Entretanto, sob umidades relativas elevadas ($UR \geq 80\%$), verificou-se o amolecimento dos biscoitos durante o armazenamento e, após atingirem o equilíbrio higroscópico, estes permaneceram moles. Este comportamento foi observado em todas as formulações, nas três temperaturas, salvo os biscoitos de formulação B e armazenados a 30°C, nos quais, durante o armazenamento, constatou-se o amolecimento e, depois, o endurecimento destes, tendo, no equilíbrio higroscópico, os biscoitos permaneceram duros.

Possivelmente, a sorção de água permitiu um maior movimento molecular e foi possível um rearranjo das moléculas, tornando o biscoito mais duro.

Nas formulações que não continham sal (Figuras 14, 15 e 16), a sorção de água pelo biscoito, desde o início do armazenamento até o final, para as três temperaturas, foi menor em relação àquelas que continham sal, ou seja, o ganho de água para estas formulações durante todo o armazenamento foi menor até o equilíbrio higroscópico. Possivelmente, o fato de os biscoitos com sal absorverem mais água durante o armazenamento em relação aos biscoitos sem sal pode ser explicado pelo fato de que a presença do sal diminui a a_w do biscoito, aumentando o poder de sorção de água durante o armazenamento. Esse comportamento foi observado por Chiotelli et al. (2001) que, estudando o efeito do cloreto de sódio na gelatinização do amido, observaram que a adição de sal diminuiu o valor de a_w de preparações de amido de trigo e de batata, tendo a a_w de todas as amostras sido medida à temperatura ambiente.

Constatou-se também que, ao comparar as formulações com maior e menor quantidade de água, o comportamento dos biscoitos em relação ao ganho ou perda de água pelos biscoitos durante todo o armazenamento foi praticamente o mesmo.

Da mesma maneira, ao comparar as formulações com mais e menos gordura, verificou-se que o comportamento dos biscoitos em relação ao ganho ou perda de água durante o armazenamento não apresentou grande diferença.

4.8 Ajuste das isotermas

Os valores experimentais da umidade de equilíbrio dos biscoitos, para as temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C e diversas umidades relativas, foram correlacionados e ajustados pelas equações de BET, GAB, Henderson

modificado, Henderson, Halsey modificado, Oswin, Peleg, Smith e Caurie de forma a se encontrar, por meio dos ajustes, os coeficientes das referidas equações que são de interesse neste estudo. A fim de verificar qual equação se ajustou melhor aos dados experimentais, foram calculados o erro médio relativo entre os valores experimentais e os valores preditos (P), a média dos resíduos (e_{ave}) e a raiz quadrada do erro médio ($RMSE$).

Os parâmetros das equações dos modelos são mostrados nas Tabelas 22 a 29, juntamente com os valores do coeficiente de determinação (R^2), do erro médio relativo entre os valores experimentais e os valores preditos (P), da média dos resíduos (e_{ave}) e da raiz quadrada do erro médio ($RMSE$), após ajuste, para as oito formulações. Os parâmetros da equação de Halsey modificado não foram sensíveis aos dados experimentais, não sendo apresentado os resultados.

Para cada isoterma, selecionou-se o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo este o que obteve valores menores de P , e_{ave} e $RMSE$ e um maior coeficiente de determinação.

TABELA 22 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação A, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTES	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,0724	0,0534	0,0397
	C	65,4109	2692981,3247	6,2243
	K	0,7283	0,8252	0,9086
	R ²	0,9727	0,9926	0,9608
	<i>e_{ave}</i>	-0,0001	0,0003	0,0001
	<i>P</i>	9,3838	5,7701	19,8810
	<i>RMSE</i>	0,0152	0,0074	0,0184
BET	Xm	0,0264	0,02689	0,0243
	C	1146469	2373420	660323,4
	R ²	0,4681	0,7988	0,9272
	<i>e_{ave}</i>	0,0289	0,0187	0,0077
	<i>P</i>	36,6309	28,1517	24,8059
	<i>RMSE</i>	0,0579	0,0368	0,0249
HENDERSON MODIFICADO	a	3,9867	1,1150	0,3622
	b	-1,4553	-5,7821	-9,5292
	c	1,9513	1,5335	0,9829
	R ²	0,9699	0,9843	0,9592
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	-0,0007	0,0003
	<i>P</i>	10,4887	8,1963	17,1420
	<i>RMSE</i>	0,0159	0,0108	0,0188
HENDERSON	a	0,1729	0,0889	0,0353
	b	1,9469	1,5322	0,9835
	R ²	0,9699	0,9843	0,9518
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0005	0,0003
	<i>P</i>	10,5072	8,2004	17,1566
	<i>RMSE</i>	0,0159	0,0108	0,0188
OSWIN	a	-0,1948	-0,7830	14,8276
	b	0,0219	0,0292	-0,3691
	c	3,4862	2,6566	1,7991
	R ²	0,9678	0,9912	0,9626
	<i>e_{ave}</i>	0,0008	0,0005	-0,0002
	<i>P</i>	9,7271	6,1855	19,9543
	<i>RMSE</i>	0,0165	0,0081	0,0180

...continua...

TABELA 22, Cont.

PELEG	a	0,1663	0,0346	0,2131
	b	2,8267	0,0000	5,6786
	c	0,0848	0,1791	0,0941
	d	0,0000	1,5741	0,7232
	R ²	0,9743	0,9726	0,9571
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	-0,0012
	<i>P</i>	9,1099	9,7371	9,6285
	<i>RMSE</i>	0,0148	0,0142	0,0193
SMITH	a	0,0926	0,0096	3,9999
	b	0,0037	-0,0006	0,1000
	c	0,0794	0,0815	0,0877
	R ²	0,9264	0,9712	0,9591
	<i>e_{ave}</i>	0,0050	0,0033	0,0000
	<i>P</i>	11,8626	7,9534	17,5763
	<i>RMSE</i>	0,0247	0,0146	0,0188
	CAURIE	a	-3,2766	-3,5809
b		1,9145	2,1995	3,1376
R ²		0,9441	0,9664	0,9494
<i>e_{ave}</i>		0,0033	0,0027	0,0011
<i>P</i>		11,8961	9,1474	17,4920
<i>RMSE</i>		0,0216	0,0157	0,0209

TABELA 23 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação B, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTES	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,7798	0,0531	0,1939
	C	42,5251	1122869	143,0617
	K	0,0087	0,6478	0,0121
	R ²	0,9786	0,9899	0,9468
	<i>e_{ave}</i>	0,0007	0,0001	0,0000
	<i>P</i>	7,3195	4,4865	10,2064
	<i>RMSE</i>	0,0130	0,0054	0,0127
BET	Xm	0,0271	9,9999	
	C	4029,247	0,0183	
	R ²	0,3113	0,2138	*
	<i>e_{ave}</i>	0,0319	0,0195	
	<i>P</i>	37,4704	35,7288	
	<i>RMSE</i>	0,0598	0,0370	
HENDERSON MODIFICADO	a	1520,9524	14,8914	49,5848
	b	-13,9388	11,5395	38,3143
	c	2,3377	2,6928	3,5687
	R ²	0,9935	0,9842	0,9410
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0001	0,0000
	<i>P</i>	4,3539	6,1167	11,3305
	<i>RMSE</i>	0,0072	0,0067	0,0134
HENDERSON	a	0,3260	2,0341	12,3944
	b	2,3401	2,6912	3,5683
	R ²	0,9935	0,9842	0,9410
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0001	0,0000
	<i>P</i>	4,3511	6,1137	11,3301
	<i>RMSE</i>	0,0072	0,0067	0,0134
OSWIN	a	-0,0161	-1,0186	-10,3828
	b	0,0100	0,0366	0,2618
	c	4,1595	4,4069	6,2499
	R ²	0,9970	0,9903	0,9357
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0006	-0,0001
	<i>P</i>	2,7358	4,2471	12,2777
	<i>RMSE</i>	0,0049	0,0053	0,0140

* Não convergiu.

... continua...

TABELA 23, Cont.

PELEG	a	0,1227	0,0910	0,0257
	b	6,9026	4,4158	0,5124
	c	0,1578	0,0743	0,1022
	d	0,3483	0,0000	0,5120
	R ²	0,9970	0,9958	0,9454
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0000	-0,0025
	<i>P</i>	2,2253	3,2032	6,2252
	<i>RMSE</i>	0,0049	0,0035	0,0129
SMITH	a	1,4495	3,0345	8,0925
	b	0,1000	0,1000	0,2012
	c	0,0764	0,0463	0,0424
	R ²	0,9275	0,9006	0,7844
	<i>e_{ave}</i>	0,0062	0,0043	0,0046
	<i>P</i>	9,6718	9,4802	13,6986
	<i>RMSE</i>	0,0235	0,0164	0,0246
	CAURIE	a	-3,0928	-3,4505
b		1,7138	1,5757	1,3445
R ²		0,9459	0,9202	0,8419
<i>e_{ave}</i>		0,0042	0,0032	0,0039
<i>P</i>		7,2256	6,5745	10,9829
<i>RMSE</i>		0,0204	0,0148	0,0214

TABELA 24 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação C, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTES	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,0744	0,0693	0,4561
	C	6,9497	526562,1519	96950,2047
	K	0,7894	0,7015	-3,1972
	R ²	0,9982	0,8135	0,7046
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0009	0,0000
	<i>P</i>	2,0012	20,6792	80,9555
	<i>RMSE</i>	0,0046	0,0383	0,0623
BET	Xm	0,0293	0,0272	
	C	68,9064	649,4622	
	R ²	0,7904	0,5278	*
	<i>e_{ave}</i>	0,0238	0,0234	
	<i>P</i>	29,6388	27,8270	
		<i>RMSE</i>	0,0472	0,0560
HENDERSON MODIFICADO	a	1,2312	4,6829	160692,3382
	b	-0,9170	3,8556	93583,6537
	c	1,3703	2,4783	12,4690
	R ²	0,9982	0,8107	0,5334
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0003	0,0008
	<i>P</i>	2,4316	21,6085	106,0475
		<i>RMSE</i>	0,0046	0,0386
HENDERSON	a	0,0546	0,5239	18524,1735
	b	1,3553	2,4789	8,2557
	R ²	0,9982	0,8107	0,5012
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0003	0,0013
	<i>P</i>	2,4537	21,6052	108,2837
		<i>RMSE</i>	0,0047	0,0386
OSWIN	a	-1,6940	0,1029	0,0281
	b	0,1319	0,0001	0,0029
	c	15,9680	3,5688	15,2275
	R ²	0,7982	0,8273	0,5210
	<i>e_{ave}</i>	-0,0024	0,0012	0,0022
	<i>P</i>	31,5966	19,1573	106,6094
		<i>RMSE</i>	0,0464	0,0370

* Não convergiu.

... continua...

TABELA 24, Cont.

PELEG	a	0,1545	0,1082	0,5633
	b	6,6769	0,1994	0,0000
	c	0,1824	0,2602	-0,4614
	d	0,8584	6,9350	0,2600
	R ²	0,9982	0,9956	0,7017
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0000	-0,0042
	<i>P</i>	1,8487	3,0548	77,5045
	<i>RMSE</i>	0,0046	0,0062	0,0625
SMITH	a	0,9113	-0,0918	4,1528
	b	0,0635	-0,0046	0,1008
	c	0,1001	0,0690	0,0143
	R ²	0,9882	0,7644	0,1187
	<i>e_{ave}</i>	0,0031	0,0057	0,0149
	<i>P</i>	5,7836	19,1343	100,1797
	<i>RMSE</i>	0,0118	0,0425	0,0871
	CAURIE	a	-3,6032	-3,1307
b		2,4276	1,6184	0,3518
R ²		0,9877	0,7501	0,1754
<i>e_{ave}</i>		0,0020	0,0046	0,0137
<i>P</i>		5,2471	21,8546	101,7430
<i>RMSE</i>		0,0120	0,0436	0,0864

TABELA 25 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação D, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTES	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,1318	0,0546	0,0847
	C	71,1492	1293900	279674,2
	K	0,5141	0,6845	0,5197
	R ²	0,9678	0,9887	0,4885
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	0,0000
	<i>P</i>	7,0771	5,6424	107,8076
	<i>RMSE</i>	0,0191	0,0063	0,0846
BET	Xm		0,0203	
	C		5469,4470	
	R ²	*	0,4381	*
	<i>e_{ave}</i>		0,0196	
	<i>P</i>		34,8306	
		<i>RMSE</i>		0,0379
HENDERSON MODIFICADO	A	25,7446	5,0018	81,4841
	b	-1,2062	20,2747	60,0904
	C	3,4980	2,3860	4,3809
	R ²	0,9688	0,9845	0,4774
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	0,0001
	<i>P</i>	7,0483	6,7849	108,6685
	<i>RMSE</i>	0,0189	0,0074	0,0852
HENDERSON	A	1,1436	0,8265	25,9837
	b	3,4959	2,3841	4,3796
	R ²	0,9688	0,9845	0,4770
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	0,0001
	<i>P</i>	7,0491	6,7825	108,6713
		<i>RMSE</i>	0,0189	0,0074
OSWIN	a	-1,2279	0,0845	0,1188
	b	0,1000	0,0000	0,0000
	c	6,1266	4,0823	8,2326
	R ²	0,9689	0,9897	0,4745
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	0,0000
	<i>P</i>	7,6127	5,5181	108,1417
	<i>RMSE</i>	0,0188	0,0060	0,0854

* Não convergiu.

...continua...

TABELA 25, Cont.

PELEG	a	0,0979	0,0755	0,0991
	b	0,0000	0,0000	0,0000
	c	0,1574	0,1033	0,0863
	d	1,1180	3,8157	2,7542
	R ²	0,9670	0,9910	0,4948
	<i>e_{ave}</i>	0,0002	0,0000	0,0061
	<i>P</i>	7,2757	4,5224	52,9033
	<i>RMSE</i>	0,0194	0,0056	0,0843
SMITH	a	0,0805	0,0345	0,0607
	b	0,0000	0,0000	0,0000
	c	0,0830	0,0529	0,0513
	R ²	0,8336	0,9175	0,3835
	<i>e_{ave}</i>	0,0101	0,0043	0,0076
	<i>P</i>	14,4993	10,4710	102,0629
	<i>RMSE</i>	0,0420	0,0168	0,0896
	CAURIE	a	-2,6401	-3,4362
b		1,4130	1,6728	1,3602
R ²		0,8800	0,9324	0,4355
<i>e_{ave}</i>		0,0069	0,0031	0,0052
<i>P</i>		10,8592	8,1516	104,2488
<i>RMSE</i>		0,0362	0,0152	0,0873

TABELA 26 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação E, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTE	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,0648	0,0484	66,1957
	C	17,0377	4080411	0,0071
	K	0,8225	0,8285	0,2895
	R ²	0,9952	0,9854	0,8573
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0005	-0,0008
	<i>P</i>	4,3271	7,0598	34,2519
	<i>RMSE</i>	0,0075	0,0092	0,0446
BET	Xm	0,0293	0,0245	0,0306
	C	8388607	758487,2	8546,107
	R ²	0,7939	0,80822	0,7629
	<i>e_{ave}</i>	0,0228	0,0169	0,0162
	<i>P</i>	29,7019	27,6675	37,9415
	<i>RMSE</i>	0,0467	0,0333	0,0560
HENDERSON MODIFICADO	a	0,4749	0,3947	0,3575
	b	20,0450	49,4621	0,1448
	c	1,3699	1,5398	1,2757
	R ²	0,9932	0,9767	0,8601
	<i>e_{ave}</i>	0,0003	0,0005	-0,0006
	<i>P</i>	5,5399	9,7010	36,0558
	<i>RMSE</i>	0,0090	0,0121	0,0442
HENDERSON	a	0,0628	0,1039	0,0457
	b	1,4326	1,5414	1,2742
	R ²	0,9928	0,9767	0,8601
	<i>e_{ave}</i>	-0,0001	0,0005	-0,0006
	<i>P</i>	5,1699	9,7055	36,0260
	<i>RMSE</i>	0,0092	0,0121	0,0442
OSWIN	a	-0,0352	-3,9540	0,0727
	b	0,0100	0,1346	0,0010
	c	2,5742	2,7131	3,2500
	R ²	0,9932	0,9862	0,8351
	<i>e_{ave}</i>	-0,0001	0,0003	-0,0062
	<i>P</i>	4,7847	7,7182	51,2016
	<i>RMSE</i>	0,0089	0,0094	0,0476

...continua...

TABELA 26, Cont.

PELEG	a	0,1451	0,1010	-0,1179
	b	0,5653	0,2536	0,0000
	c	0,1950	0,2017	0,3614
	d	5,6017	6,8927	0,7544
	R ²	0,9957	0,9904	0,8626
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0000	0,0025
	<i>P</i>	4,3529	5,3456	20,7584
	<i>RMSE</i>	0,0071	0,0078	0,0438
SMITH	a	0,1634	3,0245	4,0149
	b	0,0100	0,1000	0,1000
	c	0,0989	0,0741	0,1019
	R ²	0,9844	0,9647	0,8529
	<i>e_{ave}</i>	0,0030	0,0031	0,0019
	<i>P</i>	7,4958	9,4121	34,6022
	<i>RMSE</i>	0,0135	0,0149	0,0452
	CAURIE	a	-3,6137	-3,6592
b		2,4367	2,1841	2,4611
R ²		0,9827	0,9569	0,8448
<i>e_{ave}</i>		0,0023	0,0026	0,0010
<i>P</i>		7,5885	10,1760	35,9097
<i>RMSE</i>		0,0142	0,0164	0,0463

TABELA 27 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação F, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTE	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	1,2127	0,0509	2,6887
	C	36,6207	1348828,2997	4,8018
	K	0,0057	0,7848	0,0131
	R ²	0,9747	0,9920	0,9798
	<i>e_{ave}</i>	0,0008	0,0004	0,0006
	<i>P</i>	7,8703	4,7452	8,3948
	<i>RMSE</i>	0,0138	0,0064	0,0093
BET	Xm	0,0263	0,0232	0,0218
	C	33554431	2097152	638,4702
	R ²	0,4013	0,7319	0,5919
	<i>e_{ave}</i>	0,0296	0,0185	0,0193
	<i>P</i>	37,2388	29,7093	33,4745
	<i>RMSE</i>	0,0565	0,0346	0,0376
	HENDERSON MODIFICADO	a	6,1373	1,7994
b		-2,9248	0,6456	-3,5645
C		2,1157	1,7803	1,9583
R ²		0,9890	0,9861	0,9869
<i>e_{ave}</i>		0,0003	0,0003	0,0000
<i>P</i>		5,7316	5,7271	6,6814
<i>RMSE</i>		0,0091	0,0085	0,0075
HENDERSON	A	0,2814	0,2334	0,1847
	b	2,2102	1,9006	1,7877
	R ²	0,9892	0,9854	0,9861
	<i>e_{ave}</i>	0,0001	0,0000	0,0002
	<i>P</i>	5,6141	5,6504	5,7208
	<i>RMSE</i>	0,0090	0,0086	0,0085
	OSWIN	a	-1,2759	-2,9039
b		0,1005	0,1000	0,1000
c		6,1028	4,3500	6,1000
R ²		0,9741	0,9789	0,9454
<i>e_{ave}</i>		-0,0017	-0,0016	-0,0061
<i>P</i>		8,7071	6,8189	14,6625
<i>RMSE</i>		0,0139	0,0104	0,0152

...continua...

TABELA 27, Cont.

PELEG	a	0,1375	0,1514	0,0790
	b	2,7531	6,8911	3,4100
	c	0,0991	0,1082	0,1022
	d	0,0874	0,3356	0,4310
	R ²	0,9911	0,9970	0,9865
	<i>e_{ave}</i>	-0,0001	0,0001	0,0001
	<i>P</i>	4,7511	2,5095	5,0335
	<i>RMSE</i>	0,0082	0,0039	0,0076
SMITH	a	11,9316	3,0180	3,7233
	b	0,8490	0,0996	0,0923
	c	0,0748	0,0671	0,0603
	R ²	0,9321	0,9594	0,9410
	<i>e_{ave}</i>	0,0055	0,0032	0,0037
	<i>P</i>	9,6416	8,9907	10,1966
	<i>RMSE</i>	0,0223	0,0143	0,0158
	CAURIE	a	-3,1749	-3,5479
b		1,7723	1,9736	1,8461
R ²		0,9480	0,9553	0,9528
<i>e_{ave}</i>		0,0039	0,0027	0,0027
<i>P</i>		7,7962	9,3950	8,0585
<i>RMSE</i>		0,0196	0,0150	0,0142

TABELA 28 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação G, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTE	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,0603	0,0482	0,0581
	C	1127296,6027	82,8832	680408,2285
	K	0,8645	0,8924	0,8723
	R ²	0,9895	0,9965	0,9780
	<i>e_{ave}</i>	0,0009	0,0002	0,0009
	<i>P</i>	6,4375	4,1130	8,3097
	<i>RMSE</i>	0,0121	0,0061	0,0166
BET	Xm	0,0319	0,0294	0,0337
	C	8,3886	2148,630	524287,1
	R ²	0,8464	0,9176	0,8683
	<i>e_{ave}</i>	0,0236	0,0144	0,0196
	<i>P</i>	26,8469	21,5334	24,3093
	<i>RMSE</i>	0,0447	0,0289	0,0394
	HENDERSON MODIFICADO	a	0,8942	0,4030
b		0,9933	1,1430	0,2710
c		1,3183	1,1698	1,3492
R ²		0,9797	0,9921	0,9668
<i>e_{ave}</i>		0,0010	0,0006	0,0009
<i>P</i>		9,1840	5,3755	12,2967
<i>RMSE</i>		0,0168	0,0091	0,0203
HENDERSON	a	0,0467	0,0414	0,0462
	b	1,3183	1,1699	1,3492
	R ²	0,9797	0,9921	0,9668
	<i>e_{ave}</i>	0,0010	0,0005	0,0009
	<i>P</i>	9,1839	5,3749	12,2967
	<i>RMSE</i>	0,0168	0,0091	0,0203
OSWIN	a	-1,4279	-0,1202	-3,8937
	b	0,1099	0,0069	0,1000
	c	2,4705	2,0937	2,3674
	R ²	0,9906	0,9975	0,9783
	<i>e_{ave}</i>	-0,0001	0,0008	0,0005
	<i>P</i>	5,9276	2,8540	8,8905
	<i>RMSE</i>	0,0115	0,0051	0,0165

...continua...

TABELA 28, Cont.

PELEG	a	0,1718	0,3404	0,1547
	b	0,5444	12,7756	0,4878
	c	0,3565	0,1774	0,3574
	d	10,7265	0,9691	9,3428
	R ²	0,9950	0,9984	0,9850
	<i>e</i> _{ave}	0,0000	0,0000	-0,0032
	<i>P</i>	3,9439	2,6543	4,0757
	<i>RMSE</i>	0,0084	0,0042	0,0137
SMITH	a	1,4247	3,0126	4,0250
	b	0,1000	0,1000	0,1000
	c	0,1073	0,0988	0,1056
	R ²	0,9767	0,9913	0,9630
	<i>e</i> _{ave}	0,0031	0,0016	0,0031
	<i>P</i>	9,3084	6,1488	11,2057
	<i>RMSE</i>	0,0180	0,0096	0,0214
	CAURIE	a	-3,5780	-3,8944
b		2,4866	2,6983	2,3901
R ²		0,9638	0,9812	0,9491
<i>e</i> _{ave}		0,0030	0,0020	0,0031
<i>P</i>		11,6466	8,4795	13,1992
<i>RMSE</i>		0,0224	0,0140	0,0250

TABELA 29 Parâmetros dos modelos de isoterma de sorção da formulação H, para atividades de água variando de 0,33 a 0,91.

MODELO	CONSTANTE	SORÇÃO		
		14°C	30°C	40°C
GAB	Xm	0,0798	0,0745	0,2361
	C	962681,7	1311694,1603	378,7824
	K	0,7562	0,5735	0,0084
	R ²	0,8877	0,9645	0,6103
	<i>e_{ave}</i>	0,0002	0,0002	-0,0003
	<i>P</i>	13,0310	9,3649	32,7584
	<i>RMSE</i>	0,0393	0,0124	0,0733
BET	Xm	0,0313		
	C	1961450		
	R ²	0,4628	*	*
	<i>e_{ave}</i>	0,0335		
	<i>P</i>	37,9707		
	<i>RMSE</i>	0,0757		
HENDERSON MODIFICADO	a	1,4767	28,5738	212,5482
	b	8,3394	20,3783	177,7662
	c	1,8933	3,4158	5,7498
	R ²	0,8800	0,9616	0,5903
	<i>e_{ave}</i>	0,0003	0,0001	-0,0001
	<i>P</i>	14,4961	9,6983	34,4588
	<i>RMSE</i>	0,0405	0,0129	0,0747
HENDERSON	a	0,1110	4,7649	148,9727
	b	1,8932	3,4172	5,7537
	R ²	0,8800	0,9616	0,5903
	<i>e_{ave}</i>	0,0003	0,0001	-0,0001
	<i>P</i>	14,4938	9,6968	34,4591
	<i>RMSE</i>	0,0405	0,0129	0,0747
OSWIN	a	1,5329	-29,8943	0,1455
	b	-0,1000	1,0000	0,0000
	c	3,4821	5,4992	10,9429
	R ²	0,8816	0,9718	0,5838
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0001	-0,0001
	<i>P</i>	12,7419	8,4695	35,3559
	<i>RMSE</i>	0,0403	0,0111	0,0751

* Não convergiu.

...continua...

TABELA 29, Cont.

PELEG	a	0,2117	0,1129	1,2743
	b	4,0259	0,0610	1,6564
	c	0,1148	0,2018	-1,1752
	d	0,0001	11,3639	2,2596
	R ²	0,8919	0,9910	0,6474
	<i>e_{ave}</i>	0,0000	0,0000	0,0148
	<i>P</i>	11,5215	3,6296	19,8989
	<i>RMSE</i>	0,0386	0,0063	0,0705
SMITH	a	-1,3537	0,0642	4,0817
	b	-0,1000	0,0005	0,1000
	c	0,0946	0,0547	0,0530
	R ²	0,8477	0,8496	0,4157
	<i>e_{ave}</i>	0,0058	0,0061	0,0102
	<i>P</i>	16,2439	11,0713	24,9043
	<i>RMSE</i>	0,0453	0,0248	0,0841
	CAURIE	a	-3,1519	-3,1043
b		1,9665	1,4226	1,0861
R ²		0,8588	0,8662	0,4808
<i>e_{ave}</i>		0,0040	0,0047	0,0073
<i>P</i>		16,3515	11,6825	26,1642
<i>RMSE</i>		0,0437	0,0235	0,0811

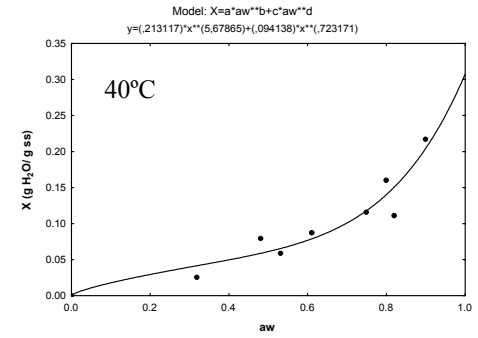
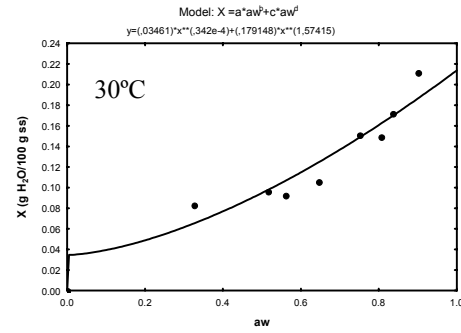
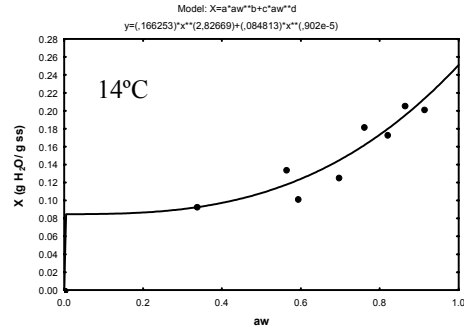
O modelo de Peleg o que melhor se ajustou para a maioria das formulações, nas três temperaturas. Para a formulação A (90% a 95% água, 15% GV e 4% sal), verifica-se que o modelo de GAB também obteve um bom ajuste para a temperatura de 30°C.

Para algumas formulações, em certas temperaturas, o modelo de Peleg mesmo sendo o que melhor se ajustou aos dados experimentais em relação aos demais modelos, este ajuste não foi muito satisfatório, pois os valores de R^2 e P obtidos não foram adequados, apresentando valores menores que 0,95 e maiores que 10 %, respectivamente. Isso ocorreu para os ajustes dos biscoitos de formulação C (90% a 95% água, 10% GV e 4% sal), na temperatura de 40°C, com valores de R^2 (0,7017) e P (77,5045), da formulação D (90% a 95% água, 10% GV e 0% sal) e E (80% a 85% água, 15% GV e 4% sal) na temperatura de 40°C apresentando valores de R^2 (0,4948) e (0,8626), respectivamente e P (52,9033) e (20,7584) e da formulação H (80% a 85% água, 10% GV e 0% sal) nas temperaturas de 14°C e 40°C, com valores de R^2 e P de 0,8919 e 11,5215, respectivamente, a 14°C e 0,6474 e 19,8989 a 40°C.

Arslan & Togrul (2005), em seus estudos para a construção de isotermas de sorção para macarrão, também tiveram os melhores ajustes empregando a equação de Peleg para todas as temperaturas utilizadas (25°C, 35°C e 45°C).

As curvas que apresentaram melhor ajuste e, conseqüentemente, melhores resultados para as três temperaturas e oito formulações são destacadas nas Figuras 17 a 20. Os gráficos dos resíduos destes ajustes são apresentados nas Figuras 1B a 4B (Anexo).

Formulação A



Formulação B

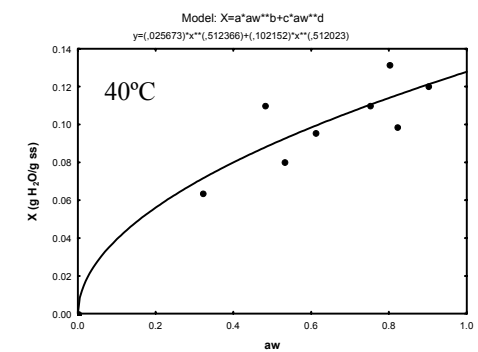
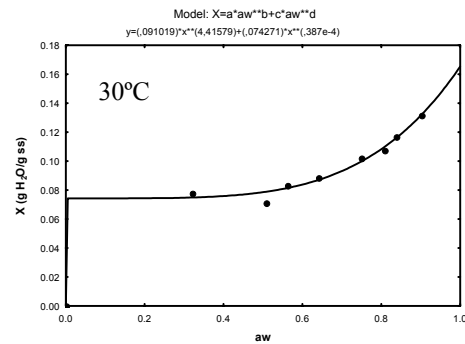
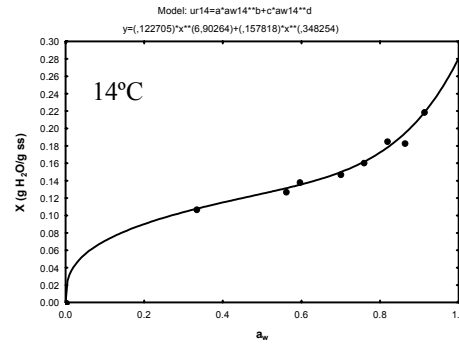
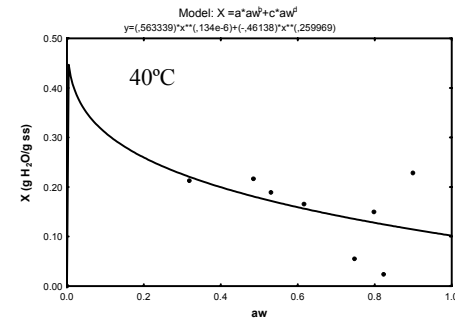
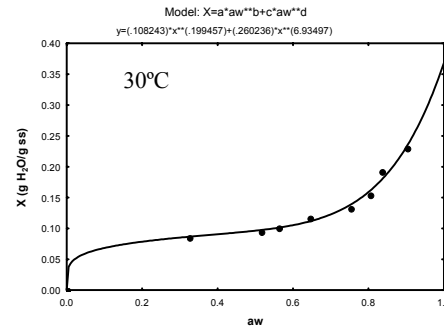
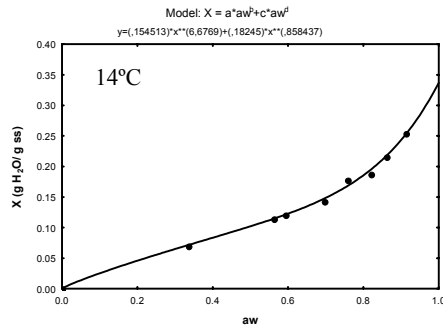


FIGURA 17 Isotermas de sorção, a 14°C, 30°C e 40°C, das formulações A e B ajustadas pelo modelo de Peleg.

Formulação C



Formulação D

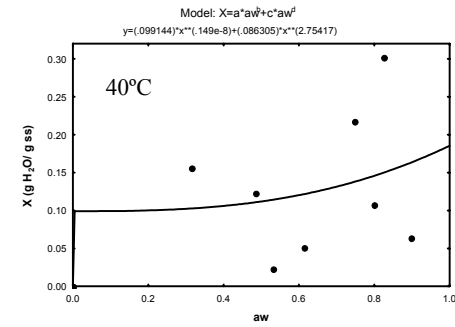
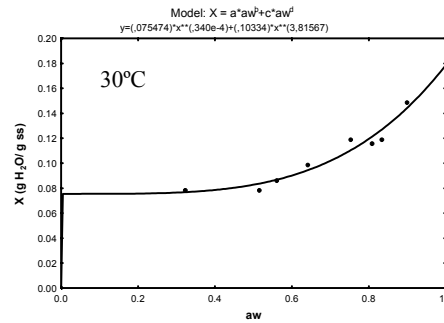
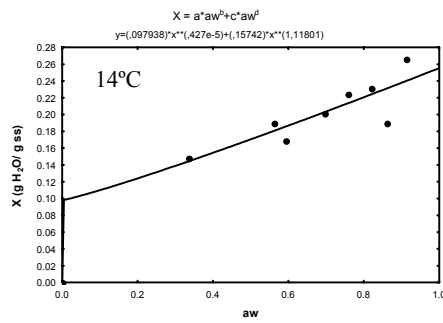
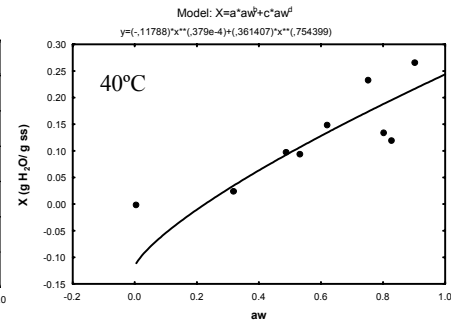
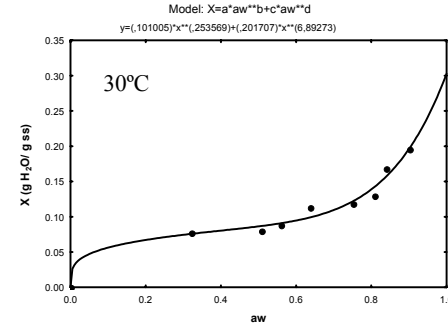
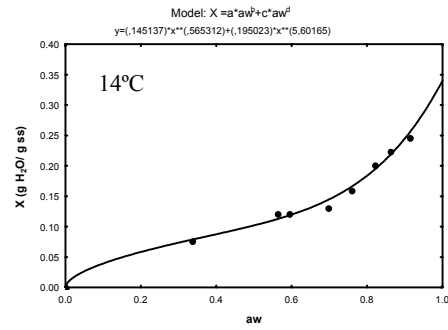


FIGURA 18 Isotermas de sorção, a 14°C, 30°C e 40°C, das formulações C e D ajustadas pelo modelo de Peleg.

Formulação E



Formulação F

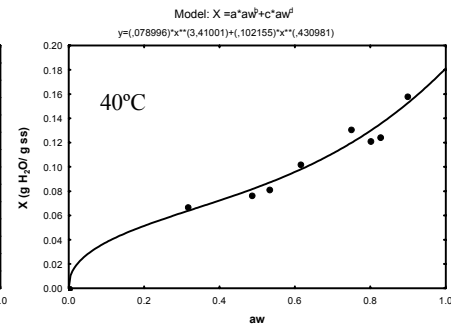
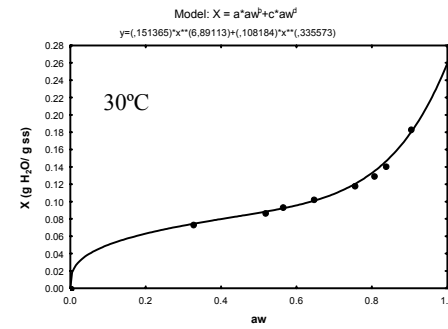
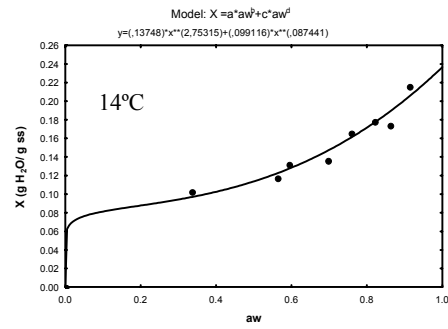
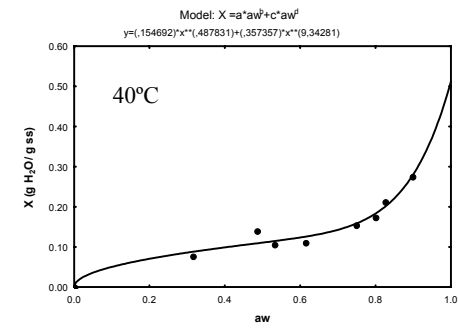
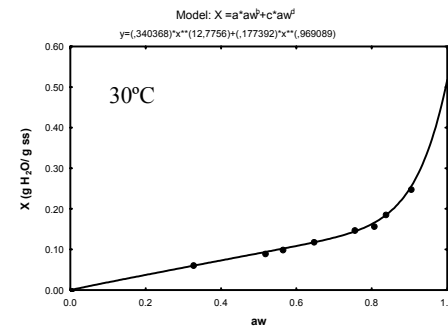
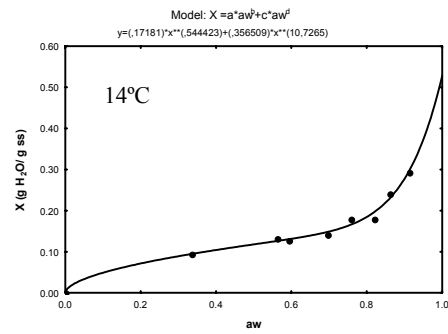


FIGURA 19 Isotermas de sorção, a 14°C, 30°C e 40°C, das formulações E e F ajustadas pelo modelo de Peleg.

Formulação G



Formulação H

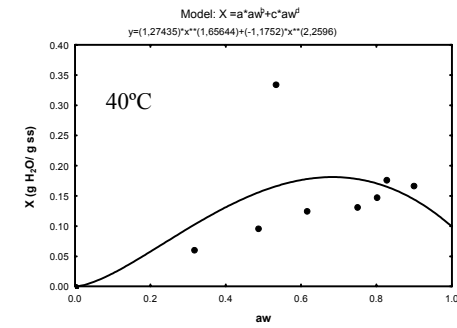
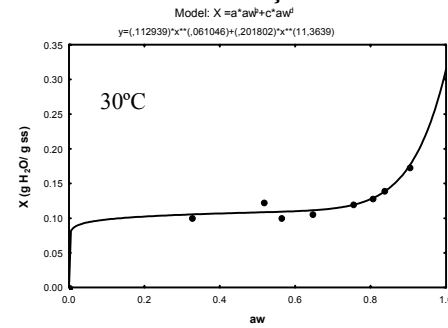
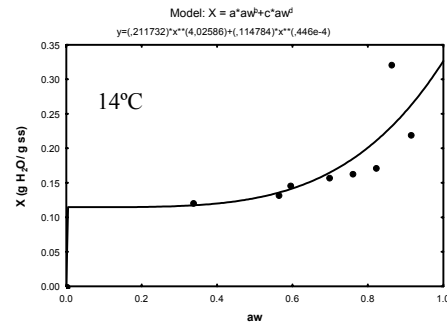


FIGURA 20 Isotermas de sorção, a 14 °C, 30 °C e 40 °C, das formulações G e H ajustadas pelo modelo de Peleg.

Segundo Bell & Labuza (2000), a maioria dos alimentos, tais como os cereais, apresenta uma curva típica na forma sigmoideal, isoterma do Tipo II. Vários autores (Mishra & Rai, 2005 e Czepirski et al., 2002), em estudos com amido, obtiveram isotermas de sorção de água do Tipo II, o mesmo encontrado na maioria dos experimentos.

Para as diferentes formulações do biscoito de polvilho, nas três temperaturas, observa-se, nas Figuras 17 a 20, que a maioria das formas das isotermas encontradas foi do tipo sigmoideal, isoterma do Tipo II, exceto para as formulações B, C, D, E e H, na temperatura de 40°C (Figuras 17, 18, 19 e 20). No ajuste destas curvas, empregando os modelos citados, os valores de P , e_{ave} e $RMSE$ calculados foram elevados e elevados e $R^2 < 0,95$ (Tabelas 23 a 30), sendo considerados insatisfatórios os ajustes. Esse comportamento leva a acreditar que, na temperatura de 40°C, o equilíbrio ainda não tinha sido atingido quando as análises foram interrompidas ou pode ter ocorrido alguma falha durante a condução do experimento que justificaria esse comportamento diferente dos biscoitos a 40°C em relação às demais temperaturas empregadas.

De modo geral, constatou-se que os biscoitos de polvilho, a baixas umidades relativas, retêm pouca quantidade de água.

4.9 Efeito dos ingredientes nas isotermas

4.9.1 Efeito do sal

A análise de variância do efeito do sal, gordura vegetal, água e atividade de água no teor de umidade de equilíbrio para os biscoitos de polvilho no equilíbrio higroscópico para cada temperatura encontra-se na Tabela 3A (Anexo). Observa-se que a interação sal x água x GV x a_w foi significativa, a 1% de probabilidade, bem como todos os demais fatores e suas interações..

O sal causou efeito significativo ($P \leq 0,01$) na sorção de água dos biscoitos de polvilho durante o armazenamento a 14°C, exceto os biscoitos cuja formulação tinha menos água (80% a 85%) e mais gordura vegetal (15%), nos quais o sal não teve efeito significativo para atividades de água menores que 0,76.

Na Figura 21 encontra-se a representação gráfica do efeito da atividade de água (a_w) nas isotermas dos biscoitos de polvilho, à temperatura de 14°C nos dois níveis de sal (4% e 0%). Verifica-se que nos biscoitos que não continham sal em sua formulação, o teor de umidade foi maior, significativamente ($P \leq 0,01$), do que naqueles com sal para uma mesma atividade de água. No entanto, para a formulação com uma menor quantidade de água (80% a 85%) e maior teor de gordura vegetal (15%) para $a_w < 0,76$ este efeito não foi significativo. Já para atividades de água maiores ($a_w > 0,76$) observa-se que a tendência é a de que os biscoitos com sal tenham um teor de umidade significativamente ($P \leq 0,01$) maior que os sem sal.

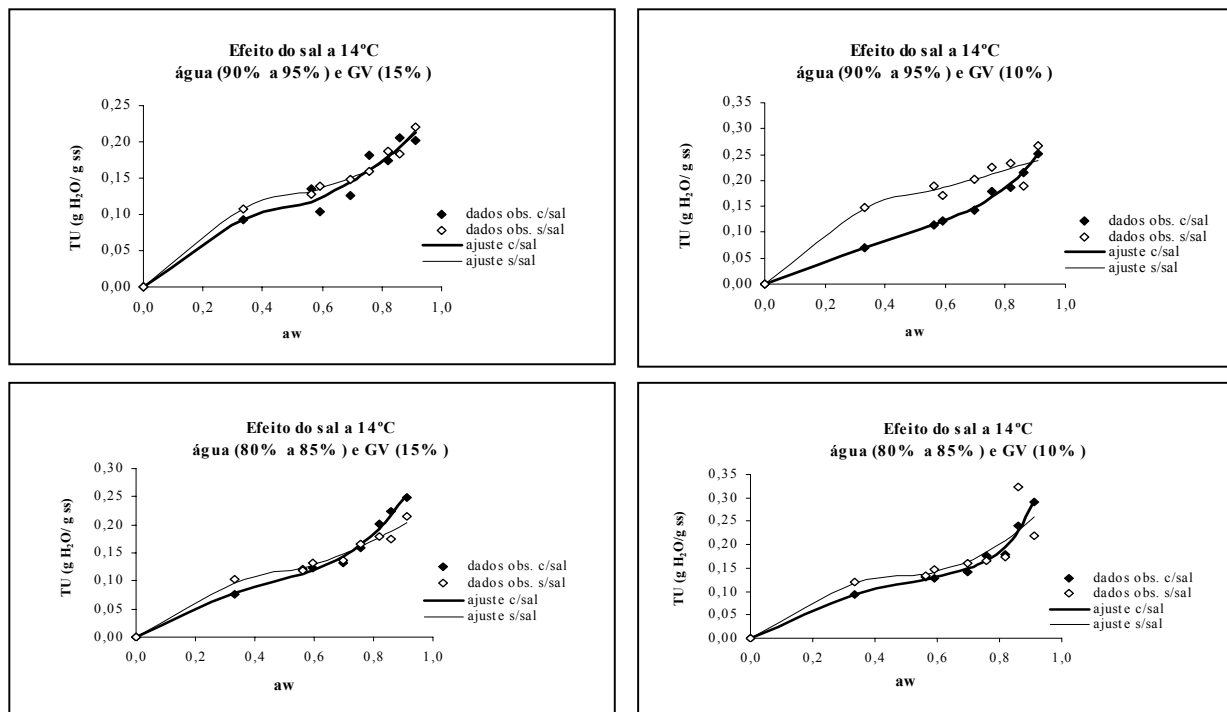


FIGURA 21 Representação gráfica do efeito do sal nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 14°C.

Por outro lado, os biscoitos armazenados a 30°C tiveram um comportamento diferente. Observa-se, na Figura 22, que os biscoitos cujas formulações foram preparadas com sal apresentaram teor de umidade significativamente ($P \leq 0,01$) maior em relação às formulações sem sal para uma mesma atividade de água. As formulações preparadas com menor quantidade de água (80% a 85%) em baixas atividades de água ($0,3 < a_w < 0,65$), o teor de umidade das formulações sem sal é maior que daquelas com sal. No entanto, em atividades de água maiores que 0,65, o comportamento é igual ao dos biscoitos cuja formulação possui uma maior quantidade de água (90% a 95%). Nos biscoitos com menos quantidade de água (80% a 85%) e gordura vegetal (10%), observa-se que, em baixas atividades de água ($a_w < 0,6$) o teor de umidade das formulações sem sal foi maior que daqueles com sal e para $a_w > 0,6$, inverte-se esse comportamento, sendo tais efeitos significativos estatisticamente.

Possivelmente, em baixas atividades de água, a sorção de água é menor pelo biscoito de polvilho durante o armazenamento e o teor de umidade maior, consequência da água contida inicialmente no biscoito recém-assado. Observa-se que, de acordo com os resultados anteriores (item 4.1), a ausência de sal na formulação dos biscoitos aumentou o teor de umidade do biscoito recém-assado.

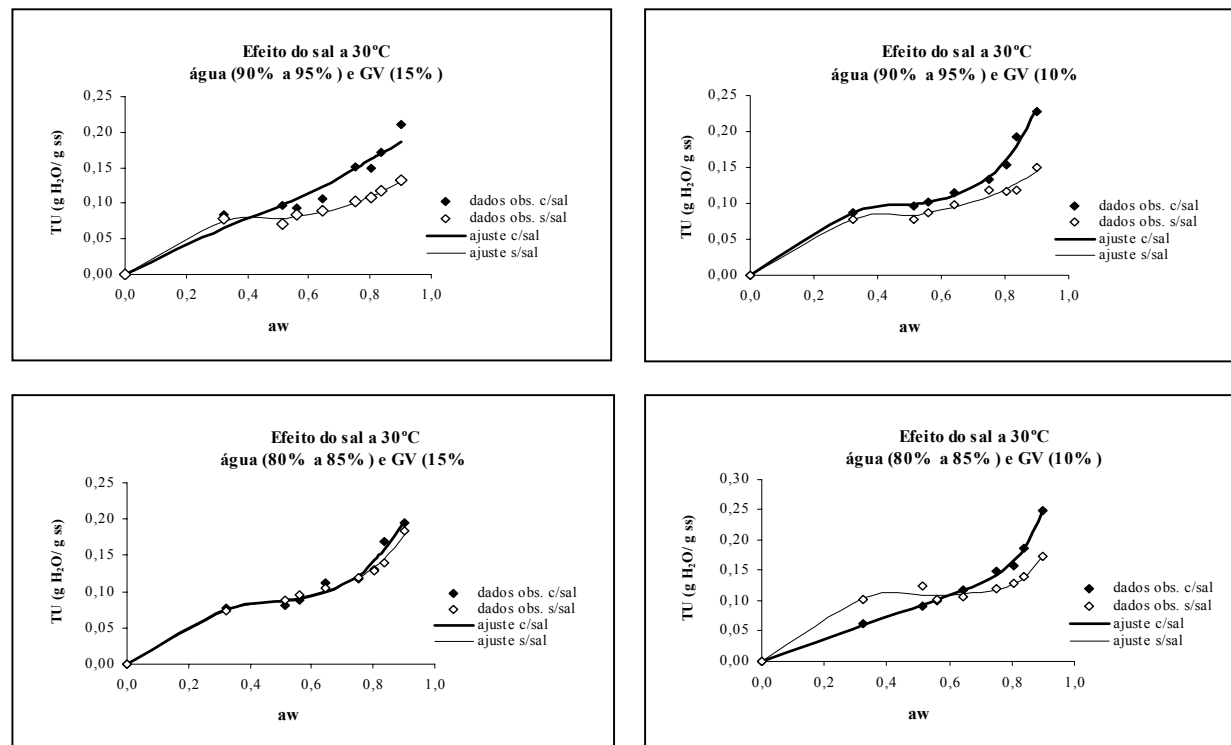


FIGURA 22 Representação gráfica do efeito do sal nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 30°C.

A representação gráfica do efeito do sal nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 40°C, encontra-se na Figura 23. Observa-se que nos biscoitos provenientes de formulações com menor quantidade de água (80% a 85%) e gordura (10%) para atividades de água maiores ($a_w > 0,80$), o teor de umidade naqueles com sal é maior, significativamente ($P \leq 0,01$), que o sem sal. O mesmo ocorreu para $a_w > 0,45$ nos biscoitos de formulação com menor quantidade de água (80% a 85%) e mais gordura (15%) e também naqueles cujas formulações foram preparadas com quantidade de água e gordura vegetal maior (15%). Já para as formulações em que foi adicionada mais água (90% a 95%), porém, menos gordura vegetal (10%), o teor de umidade dos biscoitos sem sal é maior, significativamente ($P < 0,01$), que os biscoitos com sal para atividades de água maiores que 0,75.

Segundo Galal et al. (1978) e Shiu & Yeh, (2001), a presença de cloreto de sódio afeta as propriedades de massa. A adição de sal à massa retarda as reações de gelatinização. O efeito do cloreto de sódio (sal) no retardamento da gelatinização do amido é relatado por vários autores e diferentes explicações para este fenômeno são sugeridas (Angioloni & Rosa, 2004). Quando o sal é adicionado à massa, há diminuição da atividade de água e aumento da energia necessária para reações químicas e físicas envolvendo água (Kim & Cornillon, 2001 e Seetharaman et al., 2004). Provavelmente, os biscoitos provenientes de formulações adicionadas de sal possuem grânulos de amido mais intactos, uma vez que o sal retardou o processo de gelatinização e isso acarretaria numa menor sorção de água pelos biscoitos durante o armazenamento, apresentando um menor teor de umidade para uma dada atividade de água em relação aos biscoitos sem sal. Esse fenômeno pode explicar o efeito do sal, observado para os biscoitos armazenado à temperatura de 14°C. Já para a temperatura de 30°C e

40°C, para certas condições de atividade de água, verificou-se um efeito contrário do sal, como apresentado anteriormente. Possivelmente, ao elevar-se a temperatura, tem-se um aumento da capacidade de sorção de água pelos grânulos de amido e, como o sal compete com o amido pela água, o teor de umidade do biscoito, em relação ao biscoito sem sal, será maior.

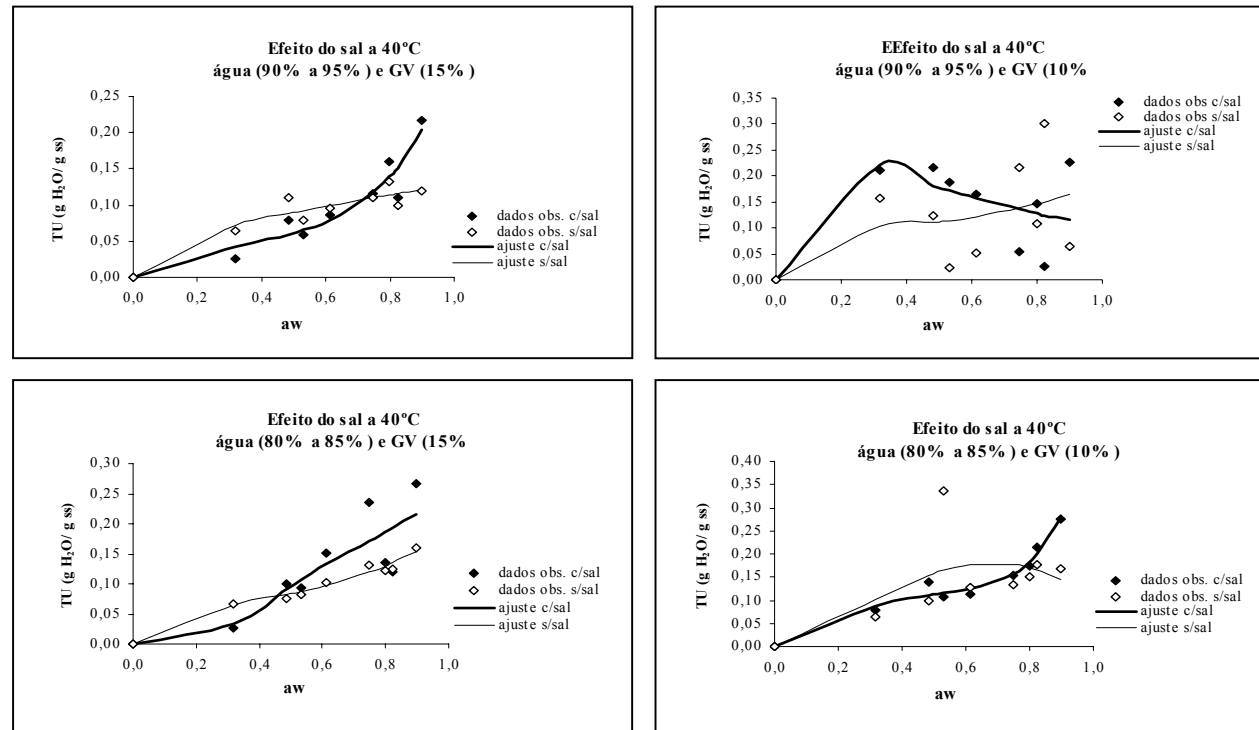


FIGURA 23 Representação gráfica do efeito do sal nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 40°C.

4.9.2 Efeito da gordura

Lipídeos, particularmente óleos e gorduras, são os principais componentes de alimentos insolúveis em água (Araújo, 1999). A gordura não adsorve água e tal fenômeno pode impedir o acesso das moléculas de água em alguns sítios de sorção, diminuindo a quantidade de água adsorvida pelo alimento (Iglesias & Chirife, 1977).

Os dados sobre a análise de variância do efeito da gordura, sal, água e a atividade de água no teor de umidade de equilíbrio para os biscoitos de polvilho no equilíbrio higroscópico para cada temperatura estão na Tabela 3A (Anexo). Observa-se que a interação sal x água x GV x a_w foi significativa a 1% de probabilidade.

As representações gráficas do efeito da gordura nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 14°C, 30°C e 40°C, respectivamente, encontram-se nas Figuras 24, 25 e 26

Na Figura 24, observa-se que, nos biscoitos cujas formulações foram preparadas com menor quantidade de gordura vegetal (10%), o teor de umidade foi maior, significativamente ($P \leq 0,01$), em relação aquelas com mais gordura para toda a faixa de atividade de água (a_w), como era esperado, exceto para os biscoitos em que as formulações tinham mais água e eram adicionadas de sal, comportamento só observado para atividades de água maiores que 0,55.

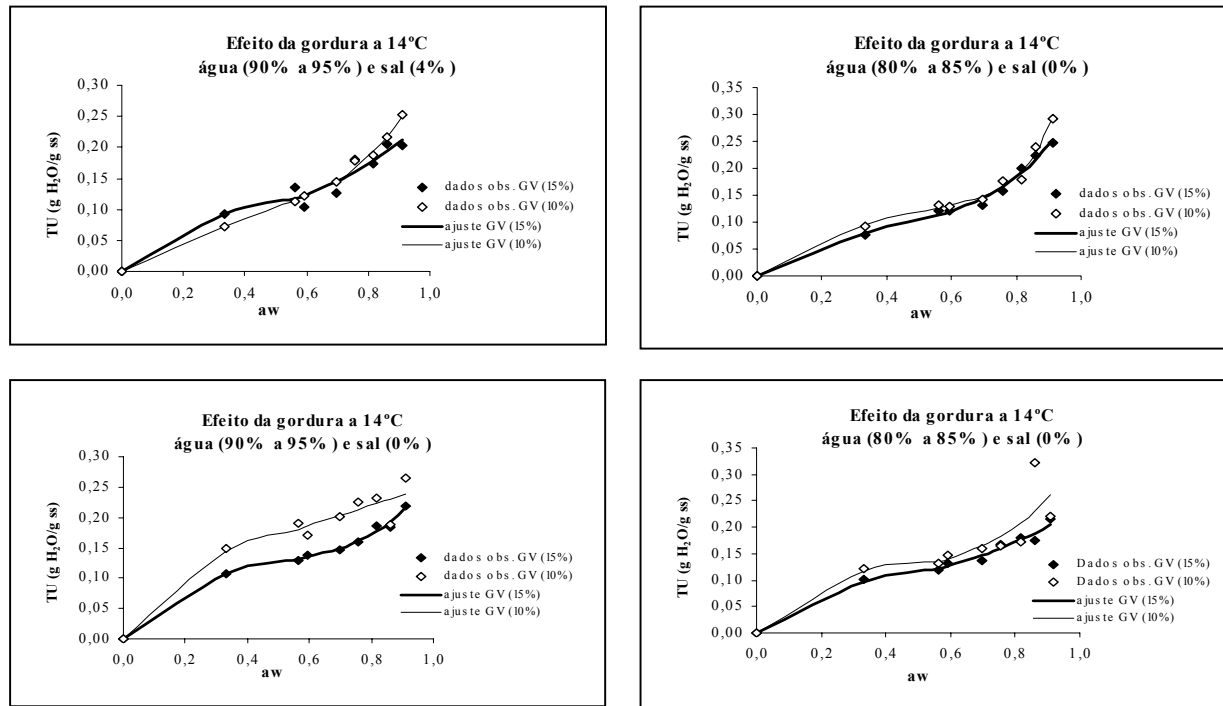


FIGURA 24 Representação gráfica do efeito da gordura nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 14°C.

À temperatura de 30°C, a gordura teve efeito significativo ($P \leq 0,01$), podendo-se observar que os biscoitos com menor teor de gordura também apresentaram teor de umidade maior para toda a faixa de atividade de água, salvo aqueles das formulações com menor quantidade de água (80% a 85%) e adicionados de sal, uma vez que tal comportamento só ocorreu para $a_w > 0,45$ como mostrado na Figura 25.

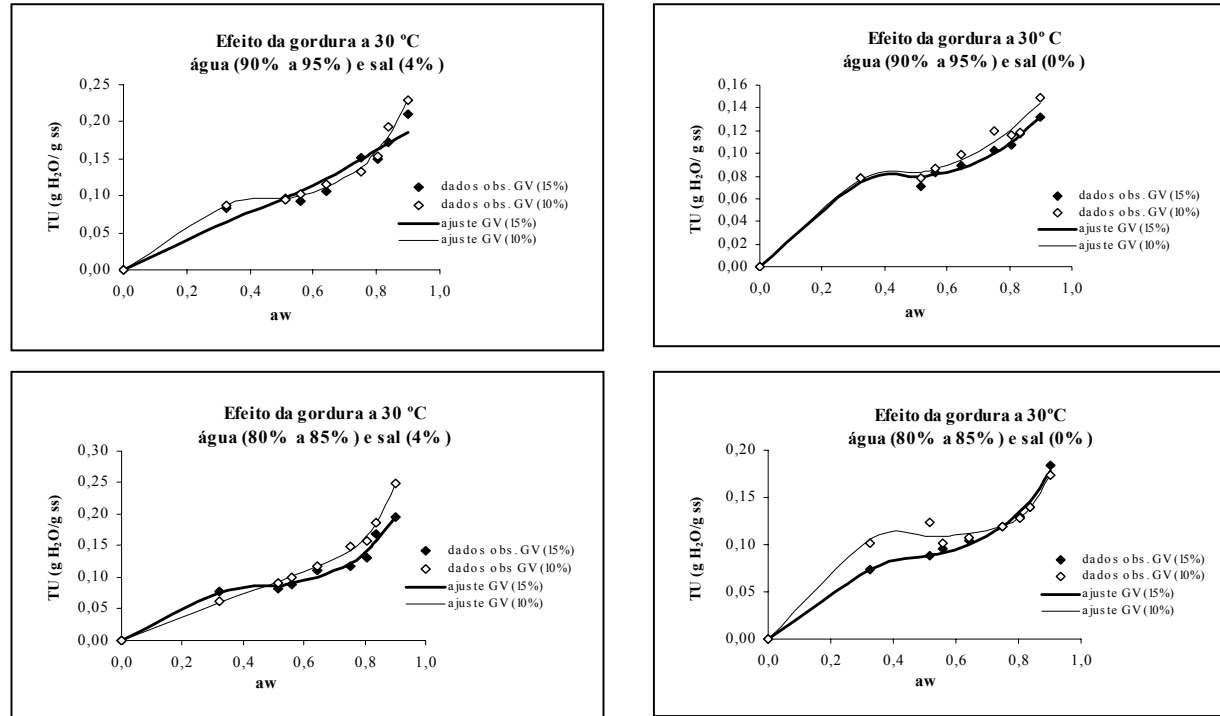


FIGURA 25 Representação gráfica do efeito da gordura nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 30°C.

Verifica-se, pela Figura 26, que, assim como foi observado na temperatura de 14°C e 30°C, também na temperatura de 40°C, os biscoitos com menor quantidade de gordura vegetal em sua formulação apresentaram maior teor de umidade em relação aos com mais gordura, salvo exceções, como na formulação com sal e maior quantidade de água em que esse comportamento só ocorre para atividades de água menores que 0,75 e, na formulação com menor quantidade de água, numa faixa de $a_w < 0,60$ e $a_w > 0,80$, sendo esse efeito significativo estatisticamente.

Dessa forma, o fato da gordura não ter muita afinidade pela água e poder impedir o acesso das moléculas de água em alguns sítios de sorção, pode explicar o fato de os biscoitos que continham uma menor quantidade de gordura, em geral, terem apresentado um maior teor de umidade.

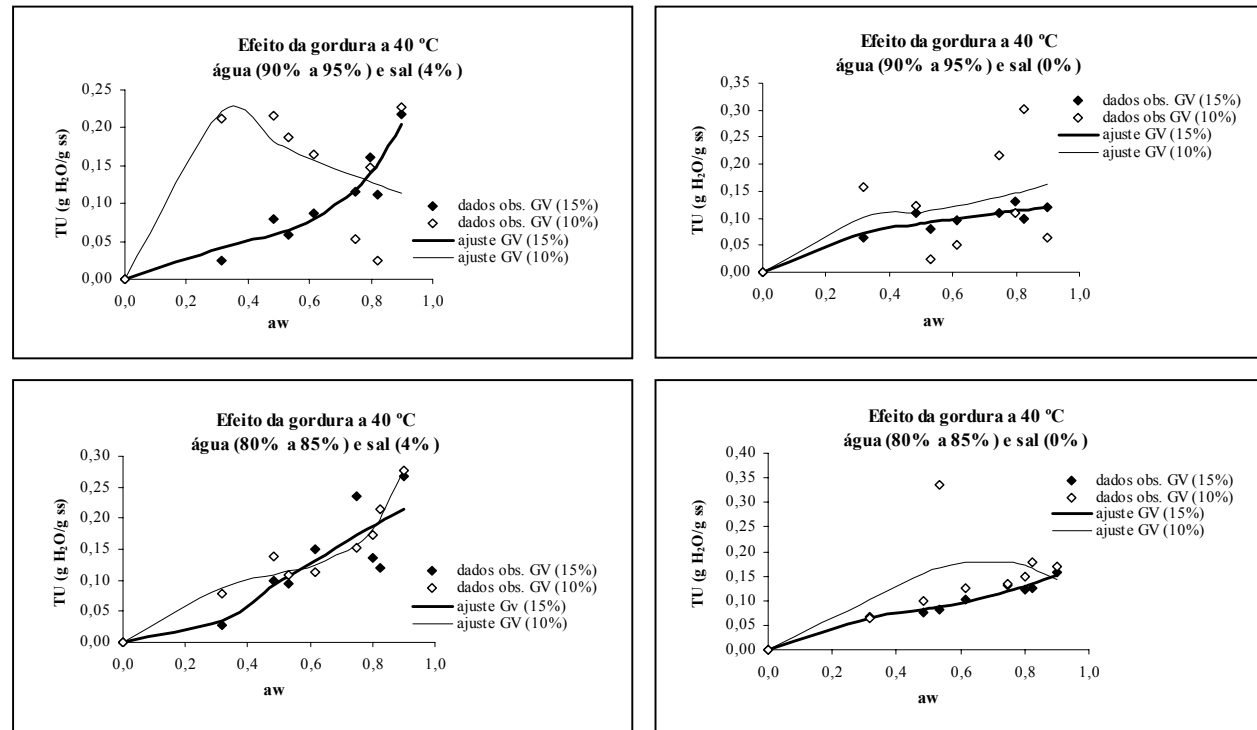


FIGURA 26 Representação gráfica do efeito da gordura nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 40°C.

4.9.3 Efeito da água

A análise de variância do efeito da água, sal, gordura vegetal e a atividade de água no teor de umidade de equilíbrio para os biscoitos de polvilho no equilíbrio higroscópico para cada temperatura estão na Tabela 3A (Anexo). Observa-se que a interação sal x água x GV x a_w foi significativa, a 1% de probabilidade.

O efeito da água nas isotermas dos biscoitos a 14°C, 30°C e 40°C, respectivamente, pode ser vistos nas Figuras 27, 28, 29

Na Figura 27 observa-se que o efeito da água nas isotermas a 14°C. A água teve efeito significativo ($P \leq 0,01$) no teor de umidade para todas as formulações exceto para aquela com maior teor de gordura e ausência de sal, na qual a água não causou efeito significativo ($P > 0,01$) em nenhuma faixa de atividade de água. Observa-se que, para os biscoitos com menor quantidade de gordura e ausência de sal em sua formulação, o teor de umidade foi maior para aqueles preparados com mais água, para $a_w < 0,85$. O mesmo ocorreu para os biscoitos com mais gordura e com sal. Somente para valores de $a_w < 0,59$, intervalo de atividade de água em que tal comportamento foi significativo. Por outro lado, para os biscoitos com formulações com menor quantidade de gordura e com sal, o teor de umidade foi maior naqueles elaborados com menor quantidade de água para uma mesma atividade de água, sendo este efeito significativo ($P \leq 0,01$) somente para $a_w < 0,59$ e $a_w > 0,86$.

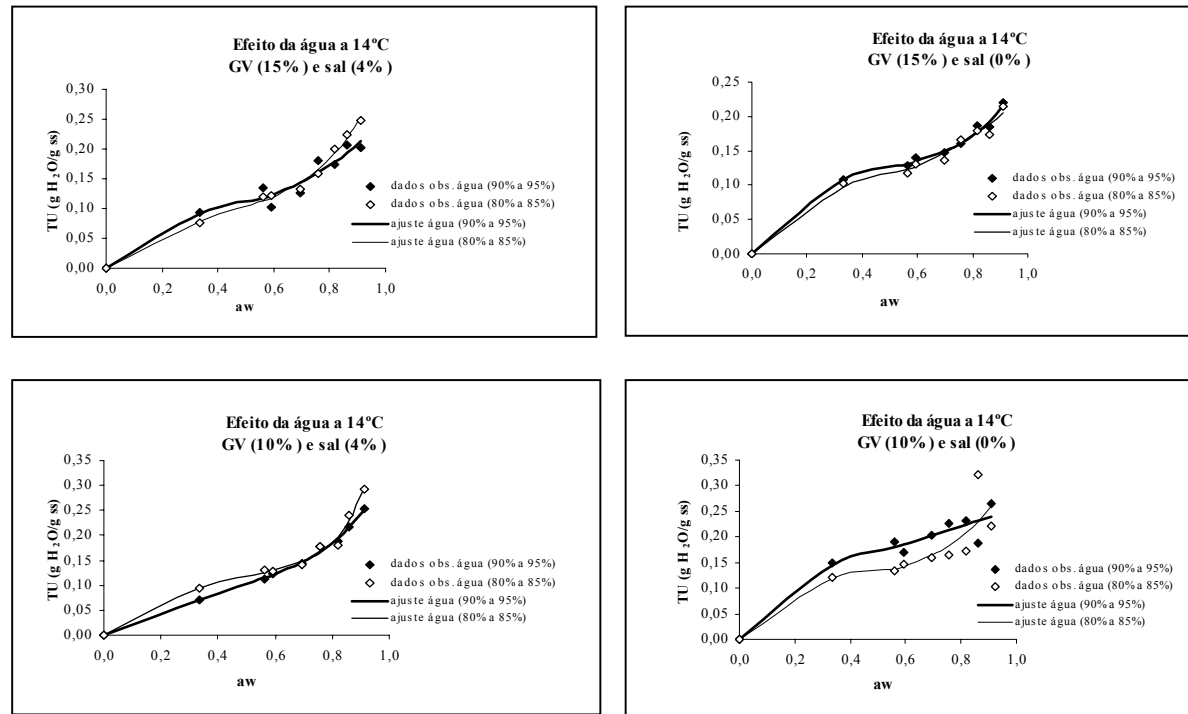


FIGURA 27 Representação gráfica do efeito da água nas isothermas dos biscoitos de polvilho a 14°C.

À temperatura de 30°C, o teor de umidade é maior, significativamente ($P \leq 0,01$), para os biscoitos com formulações em que foi empregado menos água em toda faixa de a_w , exceto para aqueles com formulação preparada com mais (15%) e menos (10%) gordura e adição de sal (4%), nos quais tal comportamento é observado apenas para determinado intervalo de atividade de água. No primeiro caso, em atividades de água menores que 0,44 e maiores que 0,89 e no segundo caso em atividades de água menores que 0,54 e maiores que 0,85 como mostra na Figura 28.

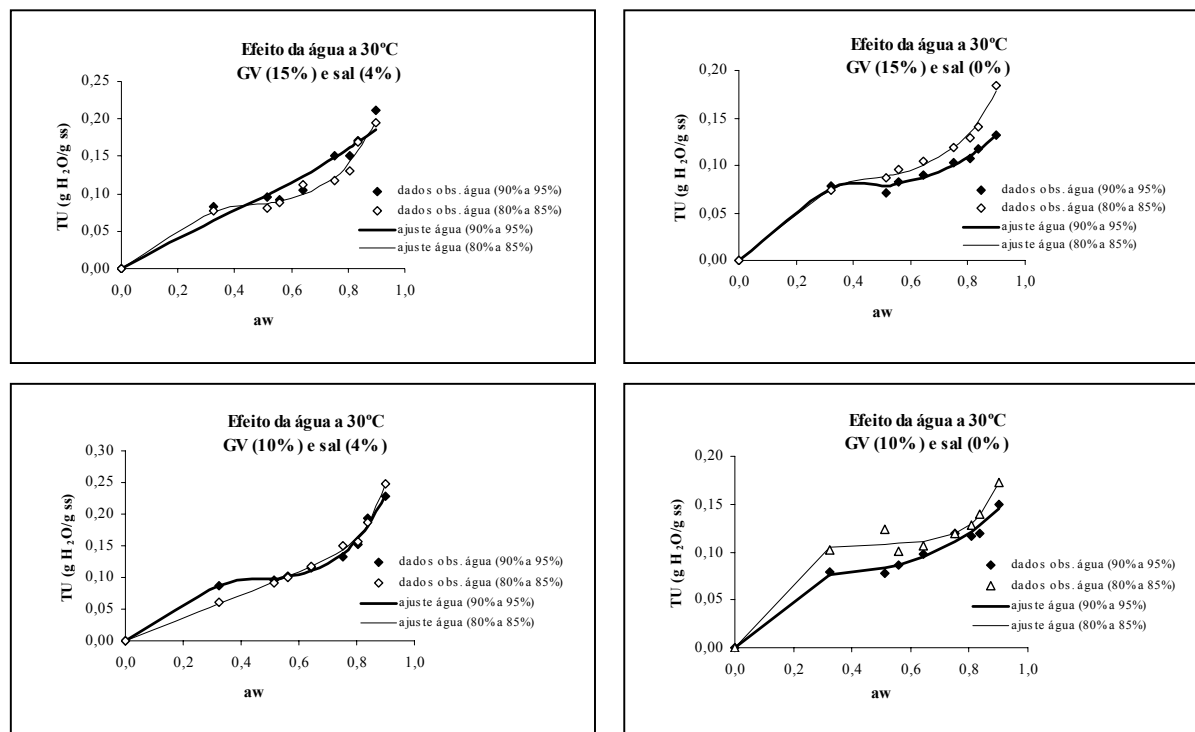


FIGURA 28 Representação gráfica do efeito da água nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 30°C.

O efeito da água nas isotermas dos biscoitos a 40°C, tendo efeito significativo ($P \leq 0,01$) em todas as formulações e intervalos de atividade de água está ilustrado na Figura 29. Observa-se que, nos biscoitos com menor quantidade de gordura (10%) e sem sal, a adição de menos água à massa durante o preparo resultou em um teor de umidade maior para uma faixa de atividade de água entre 0,3 e 0,85. O mesmo comportamento foi verificado para $a_w > 0,70$ nos biscoitos com sal e nos biscoitos cujas formulações foram preparadas com mais gordura (15%). Para uma atividade de água maior que 0,35 nos biscoitos que foram adicionados de sal e naqueles sem sal, observou-se comportamento idêntico para $a_w > 0,6$.

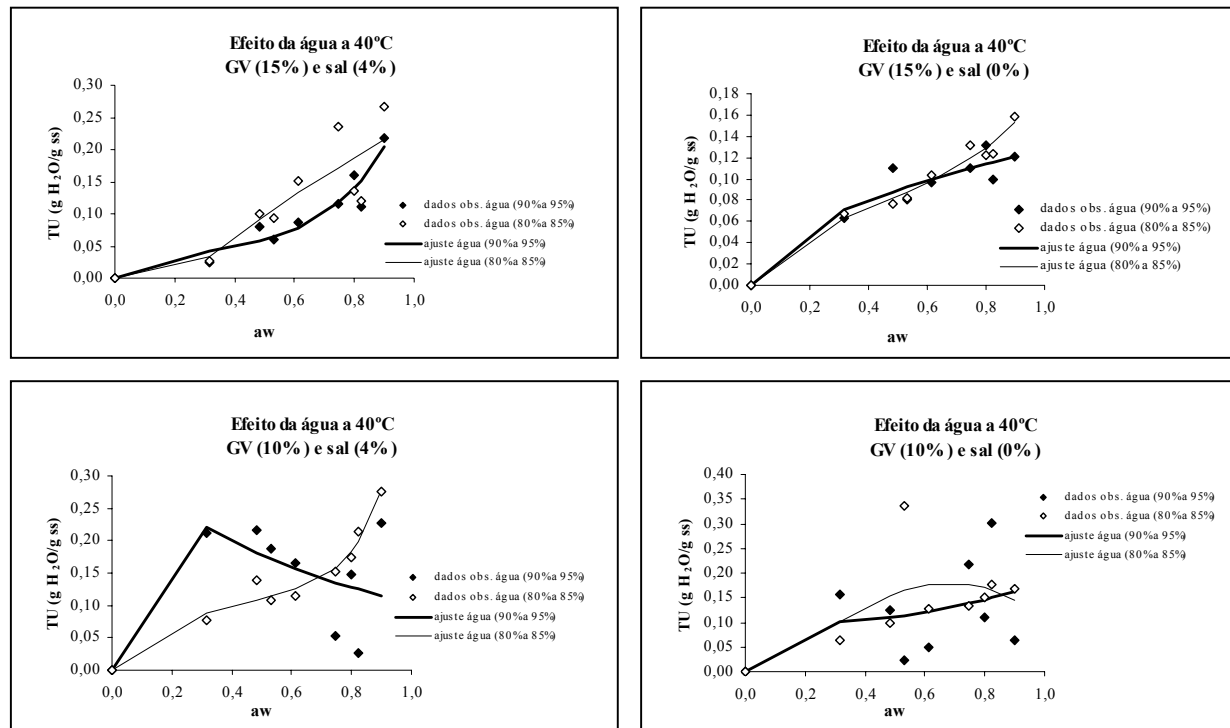


FIGURA 29 Representação gráfica do efeito da água nas isotermas dos biscoitos de polvilho a 40°C.

4.10 Efeito da temperatura nas isotermas

A análise de variância do efeito da temperatura e da atividade de água e interação destes no teor de umidade dos biscoitos de polvilho no equilíbrio higroscópico para cada formulação encontra-se na Tabela 4A (Anexo). O efeito da temperatura nas isotermas de sorção dos biscoitos de polvilho para todas as formulações é mostrado nas Figuras 30 e 31.

Observa-se, na Figura 30, que nos biscoitos de formulação A, à medida que aumentou a temperatura, o teor de umidade diminuiu para uma mesma atividade de água. Este comportamento foi significativo ($P \leq 0,01$) para atividades de água menores que 0,85. Por outro lado, nos biscoitos de formulação B e C, esse comportamento só ocorreu em faixas de atividade de água, $a_w < 0,38$ e $a_w > 0,8$ para a formulação B e $a_w < 0,6$ e $a_w > 0,75$ para a formulação C, os quais foram significativos ($P \leq 0,01$). Nas demais atividades de água, o efeito da temperatura também foi significativo ($P \leq 0,01$), porém, comparando os resultados das três temperaturas, na formulação B, nota-se que a temperatura influenciou significativamente ($P \leq 0,01$) os resultados. Porém, observa-se, na Figura 50, que, para atividades de água entre 0,38 e 0,80, na faixa de temperatura entre 14°C e 30°C, ao elevar a temperatura, diminui o teor de umidade do biscoito e, na faixa de 30°C e 40°C ocorre uma inversão deste comportamento. Este comportamento foi o mesmo observado na formulação D para toda a faixa de atividade de água.

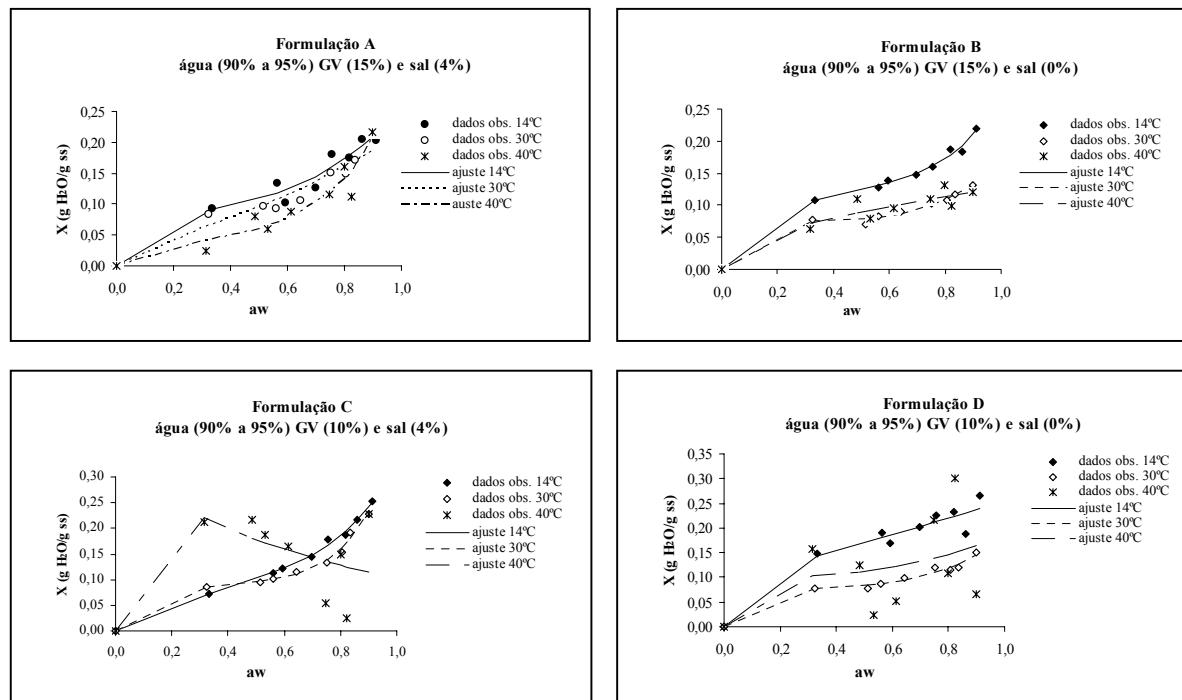


FIGURA 30 Efeito da temperatura nas isotermas de sorção dos biscoitos de polvilho para as formulações A, B, C e D.

Percebe-se, na Figura 31, que para os biscoitos de formulação F, o aumento da temperatura diminuiu, significativamente ($P < 0,01$), a sorção de água pelos biscoitos considerando uma mesma atividade de água. Já na formulação E, este comportamento só foi observado em atividades de água menores que 0,45. Para atividades de água maiores que 0,80, verificou-se o mesmo comportamento da formulação D. Na faixa de atividade de água entre 0,55 e 0,80 verifica que na faixa de temperatura entre 14°C e 30°C, o aumento da temperatura diminuiu o teor de umidade dos biscoitos e ao relacionar os biscoitos das temperaturas de 14°C e 40°C, o aumento da temperatura provocou o aumento do teor de umidade destes. Esse mesmo comportamento foi constatado na formulação H para $0,40 < a_w < 0,75$. Para $a_w < 0,40$ e $0,75 < a_w < 0,87$, observa-se o mesmo comportamento dos biscoitos de formulação D e, para atividades de água maiores que 0,87, verifica-se o mesmo comportamento dos biscoitos de formulação A.

Nos biscoitos de formulação G, assim como nos de formulação D, a faixa de temperatura entre 14°C e 30°C, ao elevar-se a temperatura diminui o teor de umidade do biscoito e, na faixa de 30°C e 40°C, ocorre uma inversão deste comportamento.

O esperado era o de que, ao elevar a temperatura, o teor de umidade dos biscoitos diminuísse para uma mesma atividade de água, uma vez que, sob temperaturas elevadas, as moléculas estão em um estado elevado de excitação, aumentando, assim, a distância entre elas e diminuindo as forças atraentes entre as mesmas. Isto conduz a uma diminuição da capacidade de sorção com o aumento da temperatura a uma atividade de água constante (McLaughlin & Magee, 1998).

A 40°C podem ter ocorrido falhas durante a condução do experimento, uma vez que, relacionando com as isotermas obtidas e os ajustes a 40°C percebe-se que os resultados obtidos não condizem com o que era esperado, diferentemente do que foi observado nas demais temperaturas.

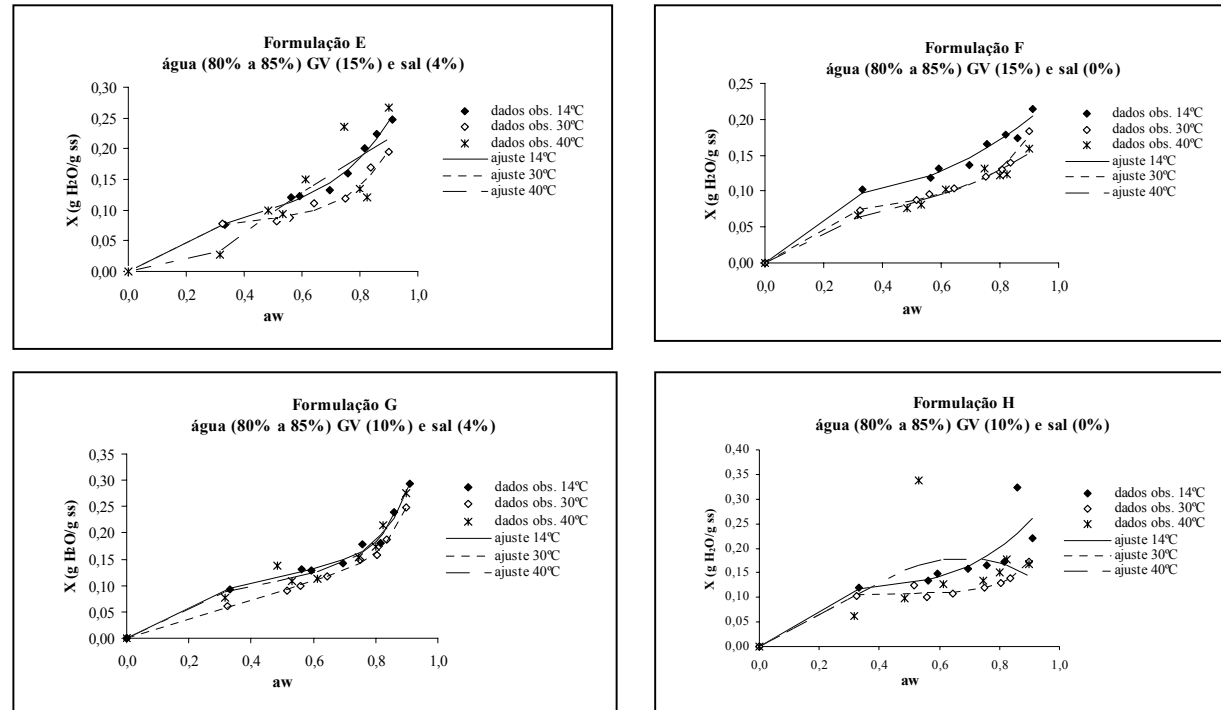


FIGURA 31 Efeito da temperatura nas isothermas de sorção dos biscoitos de polvilho para as formulações E, F, G e H.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados, pôde-se concluir que:

- ✓ a redução do sal nas formulações dos biscoitos aumentou o teor de umidade dos biscoitos de polvilho;
- ✓ a elevação do teor de gordura vegetal nas formulações aumentou o teor de extrato etéreo dos biscoitos;
- ✓ os ingredientes, sal, gordura e água não causaram efeito nos teores de proteína e de fibra bruta dos biscoitos de polvilho;
- ✓ a redução da gordura e o aumento do sal nas formulações dos biscoitos diminuíram o teor de cinzas;
- ✓ a redução da gordura e do sal aumentou a fração glicídica dos biscoitos de polvilho;
- ✓ a interação água, gordura vegetal e sal afetou a densidade e a cor dos biscoitos de polvilho;
- ✓ biscoitos com diferentes formulações armazenados à temperatura de 14°C e 30°C foram mais estáveis que os armazenados a 40°C para uma mesma umidade relativa;
- ✓ a técnica do *biospeckle laser* foi satisfatória no acompanhamento da mobilidade molecular do biscoito assado para a formulação A, durante o armazenamento a 14°C em quatro umidades relativas, tendo havido uma maior movimentação das moléculas nos biscoitos acondicionados na maior umidade relativa;

- ✓ o modelo de Peleg foi o que melhor se ajustou para as isotermas das formulações dos biscoitos de polvilho;
- ✓ a elevação do teor de sal e de água tornou os biscoitos de polvilho, em geral, mais instáveis durante o seu armazenamento, e a elevação do teor de gordura vegetal contribuiu para o aumento da estabilidade destes;
- ✓ a melhor formulação para o biscoito foi aquela com 90% a 95% de água, 4% de sal e 15% de gordura vegetal;
- ✓ as melhores condições para o armazenamento dos biscoitos foram a 30°C e em umidades relativas menores que 50%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-MUHTASEB, A.H.; McMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.297-307, 2004.

AHMED, J.; RAMASWAMY, H.S.; KHAN, A.R. Effect of water activity on glass transitions of date pastes. **Journal of Food Engineering**, v.66, p.253-258, 2005.

ANESE, M. et. al. Water activity and viscosity – relations with glass transition temperatures in model food systems. **Thermochimica Acta**, v.275, p.131-137, 1996.

ANGIOLONI, A. ROSA, M.D. Dough thermo-mechanical properties: influence of sodium chloride, mixing time and equipment. **Journal of Cereal Science**, p.1-5, 2004. Disponível em <http://www.elsevier.com/locate/jnlabr/yjers>. Acesso em: 14 out. 2005.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. p.1-35.

ARIAS, L.V.B. Fécula de mandioca e polvilho azedo para a fabricação de pão de queijo. In: PIZZINATTO, A.; ORMENESE, R. de C.S.C. **Seminário pão de queijo: ingredientes, formulação e processo**. Campinas: Governo do Estado de São Paulo/Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 2000. p.1-14.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. **Journal of Food Engineering**, v.69, p.133-145, 2005.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS, Moisture relationship of plant-based agricultural products: ASAE Standard D 245.5. St. Joseph, Michigan, 1995.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of the association of the agriculture chemists**. 15.ed. Washington, 1990. v.2.

ATWELL, W.H. et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomenon. **Cereal Foods World**, v.33, p.306-311, 1988.

BARONI, F.A. **Transição vítrea em alimentos**. Campinas: ITAL, 1997. (Coletânea da Fruthotec, 6).

BELL, L.N.; LABUZA, T.P. **Moisture Sorption**: practical aspects of isotherm measurement and use. 2.ed. St. Paul, USA: American Association of Cereal Chemists. Cap.3, p.33-37, 2000.

BENNION, E.B.; BAMFORD, G.S.T. **The technology of cake making**. Warcester: Billing, 1973. 389p.

BILIADERIS, C.G.; MAURICE, T.J.; VOSE, J.R. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. **Journal Food Science**, v.45, p.1669-1680, 1980.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento da alimentos**. 2 ed. São Paulo: Varela, 1992.

BRAGA JÚNIOR, R. A. **Biospeckle: uma contribuição para o desenvolvimento de uma tecnologia aplicada a análise de sementes**. 2000. 117p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAMARGO, C. et al. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*). Starch: polvilho azedo. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.45, n.3, p.273-289, 1988.

CAMPOS, S.D.S. **Reologia e textura em alimentos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989. p.83.

CEREDA, M.P. Avaliação da qualidade de duas amostras de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.3, p.305-320, 1983a.

CEREDA, M.P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo).I. formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.3, p.287-295, 1983b.

CEREDA, M.P.; LIMA, V. de A. Aspectos sobre a fermentação da fécula de mandioca. II. Controle das fermentações realizadas em laboratório. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.15, n.2, p.107-122, 1981.

CHAIWANICHSIRI, S. et al. Measurement of electrical conductivity, differential scanning calorimetry and viscosity of starch and flour suspensions during gelatinization process. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.81: 1586-591, 2001.

CHEVALLIER, S. et. al. Structural and chemical modifications of short dough during baking. **Journal of Food Cereal Science**, v.35, p.1-10, 2002.

CHIOTELLI, E.; PILOSIO, G.; MESTE, M.L. Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: a multimeasurement study. **Biopolymers**, v.63, p.41-58, 2002.

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

CHUNG, K.H.; LEE, C.M. Water binding and ingredient dispersion pattern effect on surimi gel texture. **Journal of Food Science**, Chicago, v.56, p.1263-1266, 1991.

CHUNG, K.H.; LEE, E.J.; LIM, S.T. Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v.48, p.287-298, 2002.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, [19--?]. 152p.

COLLARES, F.P. et. al. A transição vítrea em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology. Preprint Serie**, n.89, 2002 Revisão.

CZEPIRSKI, L, KOMOROWSKA- CZEPIRSKA, E.; SZYMONSKA, J. Fitting of different for water vapour sorption on potato starch granules. **Applied Surface Science**, v.196, p.150-153, 2002.

D'APPOLONIA, B.L. Effect of bread ingredients on starch – gelatinization properties as measured by the amylograph. **Cereal Chemistry**, v 49, p.532-553, 1972.

DONALD, A. **What is starch?** Disponível em:
<<http://www.poco.phy.cam.ac.uk/research/starch/whatis.htm>>. Acesso em: 15 mar. 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Mandioca e Fruticultura. **Mandioca e fruticultura: produção nacional 2004**. Disponível em:
<<http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2004.

FENNEMA, O.R. **Food chemistry**. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1067p. 1996.

FERREIRA, D. F. **Sisvar versão 4.3**, Lavras: DEX-UFLA: Lavras, 2003.

FRENCH, D. Chemical and biochemistry of starch. In: WHEAN, W.J. (Ed.). **Biochemistry of carbohydrates**. London: Butter Worths, 1975. p.267-335.

FRENCH, D. “Organization of starch granules”. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. London: Academic, 1984. p.183-247.

GALAL, A.M.; VARRIANO-MARSTON, E.; JHONSON, J.A. Rheological dough properties as affected by organic acids and salt. **Cereal Chemistry**, v.55, p.683-691, 1978.

GAMEIRO, A.H. et al. **A indústria do amido de mandioca**. Brasília: EMBRAPA, 2003. 201p. (Documentos, 6).

GHIASI, K.; HOSENEY, R. C.; VARRIANO-MARSTON, E. Gelatinization of wheat starch. I. Excess-water systems. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.59, n.2, p.81-85, Mar./Apr. 1982.

GOMES, J.C. **Análise de alimentos**. Viçosa: UFV, 158p. [19--?].

HENRY, G. Cassava starch: case study Europe. In: GLOBAL cassava market study: business opportunities for the use cassava. Canada: Dtp Studies, IDRC-IFAD, 1999. 184p. (Final Report).

HERMANSSON, A.M.; SVEGMARK, K. Developments in understanding of starch functionality. **Trends Food Science Technology**, v.7, p.345-353, 1996.

HOSENEY, R.C.; LINERBACK, R.R.; SEIB, P.A. Role of starch in backed foods. **The Bakers Digest**, Chicago, v.57, p.65-70, 1983.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. Effect of fat content on the water sorption isotherm of air dried minced beef. **Lebensm. – Wiss. U. – Technology**, v.10, p.151-152, 1977.

JOUPPILA, K.; KANSIKAS, J.; ROOS, Y. H. Factors affecting crystallization kinetics in amorphous corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 143-149, 1998.

JOUPPILA, K.; ROOS, Y.H. The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.95-104, 1996.

KIM, Y. R., CORNILLON, P. Effects of temperature and mixing time on molecular mobility in wheat dough. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie/FST**, v.34, p.417-423, 2001.

LEACH, H.W. Gelatinization of starch. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic, 1965. Cap.12, v.1, p.289-307.

LELIEVRE, J.; LIU, H. A review of thermal analysis studies of starch gelatinization. **Thermochimica Acta**, v.246, p.309-315, 1994.

LIU, H.; LELIEVRE, J; AYOUNG-CHEE, W. A study of starch gelatinization using differential scanning calorimetry, X-Ray, and Birrefringence Measurements. **Carbohydrate Research**, v.210, p.79-87, 1991.

LIVINGS, S.J. et. al. Physical ageing of wheat flour-based confectionery wafers. **Carbohydrates Polymers**, v.34, p.347-355, 1997.

LOURES, A. **Obtenção, caracterização e utilização de fariha de banana (*Musa sp*) em panificação**. 1989. 132p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

McLAUGHLIN, C.P.; MAGEE, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v.35, p.267-280, 1998.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, p.1-10, 2005.

NAKAMURA, I.M. **Contribuição ao estudo da fécula de mandioca fermentada**. 1975. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade de Campinas, Capinas, SP

NELSON, K.A.; LABUZA, T.P. Water activity and food polymer science; Implications of state of Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. **Journal of Food Engineering**, v.22, p. 271-289, 1993.

NOEL, T.R.; RING, S.G.; WHITTAM, M.A. Glass transition in low-moisture foods. **Trends Food Science Technology**, p.62-67, 1990.

NORMANHA, E.S. **Derivados da mandioca: terminologia e conceitos**. Campinas: Fundação Cargill, 1982. 56p.

OULAMARA, A.; TRIBILLON, G.; DUVERNOY, J. Biological activity measurement on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. **Journal of Modern Optics**, v.36, n.2, p.165-179, 1989.

OVIEDO, M.S.V.P. **Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca.** 1991. 135p. Dissertação (Mestrado)-Universidade de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas.

PEREIRA, A.J.G. **Fatores que afetam a qualidade do pão de queijo.** Belo Horizonte: CETEC, 1998. 52p.

PEREIRA, G.I.S. **Avaliação química e sensorial de pão de queijo enriquecido com folhas de cenoura.** 2002. 77p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PEREIRA, J. et. al. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.2, p.287-293, 1999.

PHILLIPS, T.P. Cassava flour: global opportunities. In: GLOBAL cassava market study: business opportunities for the use of cassava. Canada: Dtp studies, IDRC – IFAD, 1999. 184p. (Final Report).

PRADO, M.E.T. **Secagem de tâmaras (*Phoenix dactylifera L.*) para obtenção de tâmara passa.** 1998. p.25-218. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

RIVERA, H.H.P. **Fermentação de amido de mandioca (*manihot esculenta, Crantz*):** avaliação e caracterização do polvilho azedo. 1997. 131p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. (UFV).

ROOS, Y. Water activity and physical state effects on amorphous food stability, **Journal of Food Processing Preservation**, v.16, p.433-477, 1993.

ROOS, Y. Water activity and Tg: how do they complement and how do they differ? In: BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; WELTI-CHANES, J. (Ed.). **Food preservation by moisture control.** Lancaster, PA: Technomic, 1995a. p.33-153.

ROOS, Y.H. **Phase transitions in foods.** San Diego: Academic, 1995b.

ROOS, Y.H., KAREL, M. Applying state diagrams in food processing and product development. **Food Technology**, v.45, n.12, p.66-71, 1991a.

ROOS, Y.H., KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**. v.56, n.1, p.38-43, 1991b.

ROOS, Y.H. Phase transitions and transformations in food. In: DENNIS, R.; HELDMAN, D.; LUND, B. (Ed.). **Handbook of food engineering**. New York: Marcel Dekker, 1992. p.145-197.

ROOS, Y.H., KAREL, M.; KOKINI, J.L. Glass transition in low moisture and frozen foods: effect on shelf-life and quality. **Food Technology**, v.60, n.9, p.95-108, 1996.

ROUDAUT, G.; DACREMONT, C.; Le MESTE, M. Influence of water on the crispness of cereal-based foods: acoustic mechanical and sensory studies. **Journal of Texture Studies**, v.2, p.199-213, 1998.

SANTOS, J.A.F. Análise de textura garante consistência uniforme. **Food Ingredients**, South América, v.11, p.28-29, mar./abr. 2001.

SARMENTO, S.B.S. **Alterações na fração amido durante o armazenamento de raízes de uma cultivar de mandioca (Manihot esculenta Crantz) de uso industrial**. 1989. 103p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

SEETHARAMAN, K.; YAO, N.; ROUT, M.K. Role of water in pretzel dough development and final product quality. **Cereal Chemistry**, v.81, p.336-340, 2004.

SHIU, S.Y.; YEH, A. I. Effects of alkali and acid on dough rheological properties and characteristics of extruded noodles. **Journal of Cereal Science**, v.33, p.27-37, 2001.

SILVA, C.E.M. da; FAÇANHA, S.H.F. Investigação da expansão da estrutura do amido de mandioca modificado por fermentação natural: efeito do teor de

umidade e do grau de gelatinização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 15., 1996, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, MG: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1996. Séc. 3, pt.29.

SILVA, C.E.M. da; FAÇANHA, S.H.F.; SILVA, M.G. Efeito do teor de amilose, amilopectina e grau de gelatinização no crescimento do biscoito de amido de mandioca obtido por fermentação natural. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.1, p.60-62. jan./abr. 1998.

SILVA, W.A. **Elaboração e caracterização de biofilmes obtidos de diferentes fontes de amido**. 2005. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SLADE, L.; LEVINE, H. Non-equilibrium melting of native granular starch. I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. **Carbohydrate Polymers**, v.8, n.3, p.183-208, 1988a.

SLADE, L.; LEVINE, H. Non-equilibrium behavior of small carbohydrate systems. **Pure and Applied Chemistry**, v.60, p.1841-1864, 1988b.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Crit. Rev. Food Science Nutrition**, v.30, p.115, 1991.

SPIES, R.D.; HOSENEY, R.C. Effect of sugars on starch gelatinization. **Cereal chemistry**, v.59, p.128-131, 1982.

TEIXEIRA NETO, R.O. **Isotermas de sorção de umidade: técnicas de obtenção e aplicações**. Campinas: ITAL, 1997. (Coletânea da Fruthotec, 6).

Van de KAMER, J.H.; Van GINKEL, L. Rapid determination of cruder fiber in cereals. **Cereal chemistry**, St. Paul, v.29, n.4, p.239-251, Oct./Dec. 1952.

VILELA, E.R.; FERREIRA, M.E. Tecnologia de produção do amido de mandioca. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.13, n.145, p.69-74, jan. 1987.

VILPOUX, O.; OSPINA, M. T. Case study Brazil. In: GLOBAL cassava market study: business opportunities for the use of cassava. Canada: Dtp Studies, IDRC – IFAD, 1999. 184p. (Final Report).

XU, Z. JOENATHAN, C.; KHORANA, B.M. Temporal and spatial propriets of the time-varing speckles of botanical specimens. **Optical Engineering**, v.34, n.5, p.1487, May 1995.

YOUNG, J.H. Evaluation of models to describe sorption and desorption equilibrium moisture content isotherms of Virginia – type peanuts. **Transaction ASAE**, v.19, p.146, 1976.

WANG, S.S. et al. Experimental analysis and computer simulation of starch-water interactions during phase transition. **Journal of Food Science**, v.56, n.1, p.121-125, 1991.

WENDHAUSEN, P. Análise térmica diferencial. **Laboratório de Análises Térmicas**, [19--?]. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/atermicas/dta.htm>>. Acesso em: 22 abr. 2005.

WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. 2.ed. London: Academic Press, 718p, 1984.

ANEXOS

ANEXO A	Página
TABELA 1A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para umidade, extrato etéreo, proteína, fibras, cinzas e fração glicídica dos biscoitos de polvilho produzidos com diferentes concentrações de água, gordura vegetal e sal.....	150
TABELA 2A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para diferença de cor (ΔE^*), densidade (g/cm^3) dos biscoitos de polvilho produzidos com diferentes concentrações de água, gordura vegetal e sal.....	151
TABELA 3A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para o efeito do sal, da gordura vegetal e da água nas isoterms dos biscoitos produzidos com diferentes formulações nas temperaturas de armazenamento de 14°C, 30°C e 40°C.....	152
TABELA 4A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para o efeito da temperatura nas isoterms dos biscoitos de polvilhos para as oito formulações com variação das concentrações de água, gordura vegetal e sal	153
TABELA 5A Composição centesimal das formulações do biscoito de polvilho.....	154

TABELA 1A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para umidade, extrato etéreo, proteína, fibras, cinzas e fração glicídica dos biscoitos de polvilho produzidos com diferentes concentrações de água, gordura vegetal e sal.

Fonte de variação	de GL	Variáveis analisadas					
		Umidade	Extrato Etéreo	Proteína	Fibras	Cinzas	Fração Glicídica
GV	1	5,1153 ^{n.s}	75,0127 **	0,0007 ^{n.s}	0,0005 ^{n.s}	0,8588 **	59,4720 **
Água	1	46,3704 ^{n.s}	2,2509 ^{ns}	0,0000 ^{n.s}	0,0330 ^{n.s}	0,6936 ^{n.s}	1,6854 ^{ns}
Sal	1	191,4220 **	3,3825 ^{n.s}	0,0004 ^{n.s}	0,5133 ^{n.s}	40,7683 ^{n.s}	24,6443 **
GV*água	1	0,0620 ^{n.s}	0,0345 ^{n.s}	0,0014 ^{n.s}	0,0900 ^{n.s}	0,0150 ^{n.s}	0,9842 ^{n.s}
GV*sal	1	23,2854 ^{n.s}	2,8635 ^{n.s}	0,0023 ^{n.s}	0,1426 ^{n.s}	0,0033 ^{n.s}	0,5954 ^{ns}
Água*sal	1	7,8433 ^{n.s}	0,0030 ^{n.s}	0,0017 ^{n.s}	0,0553 ^{n.s}	0,6468 **	4,7171 ^{n.s}
GV*água*sal	1	1,4504 ^{n.s}	0,0198 ^{n.s}	0,0008 ^{n.s}	0,0026 ^{n.s}	0,0368 ^{n.s}	0,0140 ^{n.s}
Erro	16	10,4259	1,7274	0,0009	0,2077	0,0261	2,6571
CV (%)		43,07	15,66	44,97	167,51	10,60	1,80
Média geral		7,50	8,39	0,07	0,27	1,53	90,43

** Significativo, a 1% de probabilidade, pelo teste F;

* Significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste F;

^{n.s} Não significativo, pelo teste F.

TABELA 2A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para diferença de cor (ΔE^*), densidade (g/cm^3) dos biscoitos de polvilho produzidos com diferentes concentrações de água, gordura vegetal e sal.

Fonte de variação	GL	Variáveis analisadas	
		Diferença de Cor (ΔE^*)	Densidade (g/cm^3)
GV	1	0,0008 ^{n.s.}	0,3967 **
Água	1	0,9761 **	0,0396 *
Sal	1	31,1448 **	0,0877 **
GV*água	1	24,1202 **	0,0437 *
GV*sal	1	0,0451 ^{n.s.}	0,0719 **
Água*sal	1	5,9800 **	0,2610 **
GV*água*sal	1	9,7283 **	0,2925 **
Erro	16	0,1053	0,0076
CV (%)		0,47	47,39
Média geral		69,0383	0,1835

** Significativo, a 1% de probabilidade, pelo teste F;

* Significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste F;

^{n.s.} Não significativo, pelo teste F.

TABELA 3A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para o efeito do sal, da gordura e da água nas isotermas dos biscoitos produzidos com diferentes formulações, nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C.

Fonte de variação	GL	Variáveis analisadas		
		14°C	30°C	40°C
Água	1	3,5538*	22,2103**	144,6194**
GV	1	247,0696**	46,0665**	596,2048**
Sal	1	71,5809**	229,5969**	116,9443**
Aw	7	523,443**	330,9704**	216,5543**
Água*GV	1	4,4511*	3,7860**	4,5236**
Água*sal	1	70,0630**	69,8879**	0,5009**
Água*a _w	7	21,3058**	2,8843**	108,1513**
GV*sal	1	77,7862**	1,7934**	6,0232**
GV*a _w	7	8,6712**	1,3489**	97,0719**
Sal*a _w	7	19,4056**	34,8086**	161,0986**
Água*GV*sal	1	13,3672**	4,6105**	77,9868**
Água*GV*a _w	7	18,8728**	1,1079**	71,4551**
Água*sal*a _w	7	13,8829**	1,7785**	163,2580**
GV*sal*a _w	7	08,5526**	4,6721**	93,6835**
Água*GV*sal*a _w	7	18,9213**	5,9426**	174,8541**
Erro	128	0,8739	0,0517	0,0155
CV (%)		5,58	1,87	0,94
Média geral		16,7440	12,1916	13,1952

** Significativo, a 1% de probabilidade, pelo teste F;

* Significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste F;

^{n.s} Não significativo, pelo teste F.

TABELA 4A Quadrados médios da análise de variância e respectivos níveis de significância para o efeito da temperatura nas isotermas dos biscoitos de polvilho produzidos com diferentes formulações.

FV	GL	Formulações							
		A	B	C	D	E	F	G	H
TEMP.	2	127,4791**	285,3953**	11,4471 ^{ns}	611,6748**	89,0303**	133,9203**	65,7596**	186,4441**
Aw	7	206,9108**	53,4170**	175,3935**	120,0272**	270,0015**	105,0195**	347,3641**	149,9327**
TEMP* _{a_w}	14	10,4715**	6,6518**	123,6315**	98,2073**	34,1024**	1,4155**	2,4497**	94,4887**
Erro	48	1,8238	0,0765	5,8686	0,0204	0,1413	0,0505	0,0894	0,2710
CV (%)		10,33	2,32	15,75	0,98	2,67	1,79	1,92	3,39
Média geral		13,07	11,93	15,39	14,63	14,08	12,58	15,60	15,35

** Significativo, a 1% de probabilidade, pelo teste F;

* Significativo, a 5% de probabilidade, pelo teste F;

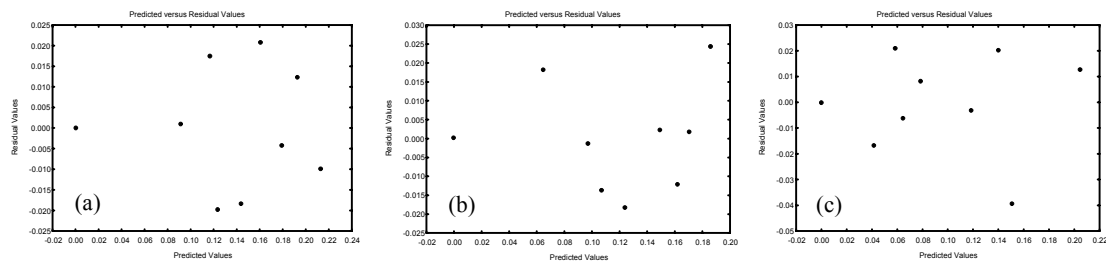
^{ns} Não significativo, pelo teste F.

TABELA 5A Composição centesimal das formulações do biscoito de polvilho.

Formulações	Umidade (%b.s)	Extato etéreo (% b.s)	Proteína (% b.s)	Fibra bruta (%b.s)	Cinzas (% b.s)	Fração glicídica (% b.s)
A	3,53	9,19	0,05	0,32	2,23	88,62
B	9,51	10,60	1,32	0,26	0,05	88,88
C	4,77	5,55	0,07	0,35	3,03	91,42
D	14,03	7,02	0,08	0,14	0,04	93,63
E	4,18	10,36	1,59	0,34	2,76	85,55
F	7,21	10,50	0,05	0,01	0,38	89,84
G	6,21	6,98	0,06	0,65	2,20	59,57
H	10,54	6,96	0,06	0,10	0,42	93,22

ANEXO B		Página
FIGURA 1B	Resíduos do ajuste das isothermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação A e B, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C de armazenamento.....	156
FIGURA 2B	Resíduos do ajuste das isothermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação C e D, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C de armazenamento.....	157
FIGURA 3B	Resíduos do ajuste das isothermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação E e F, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C de armazenamento.....	158
FIGURA 4B	Resíduos do ajuste das isothermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação G e H, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de 14°C, 30°C e 40°C de armazenamento.....	159

Formulação A



Formulação B

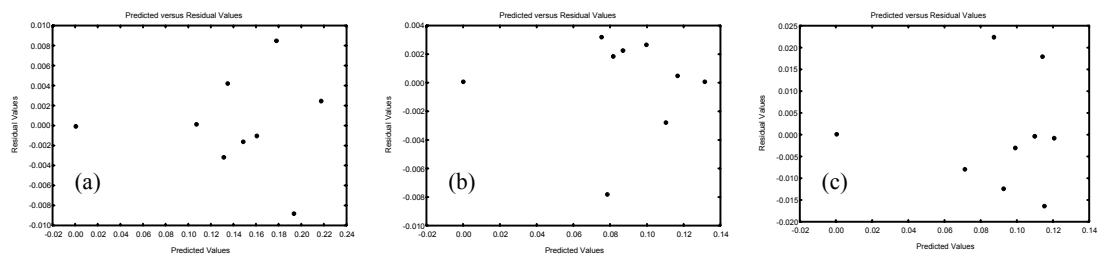
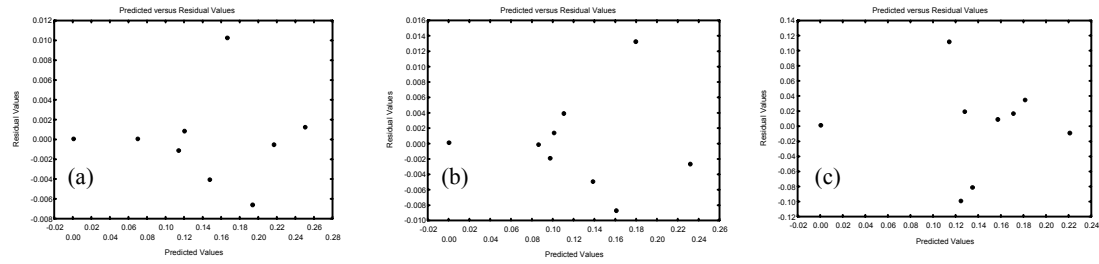


FIGURA 1B Resíduos do ajuste das isotermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação A e B, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de armazenamento de (a) 14°C, (b) 30°C e (c) 40°C.

Formulação C



Formulação D

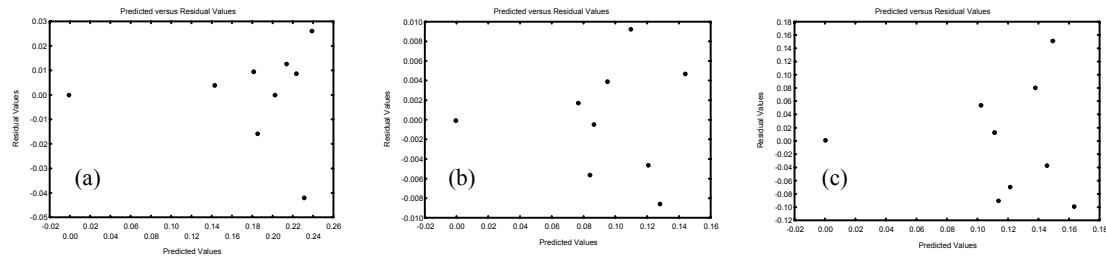
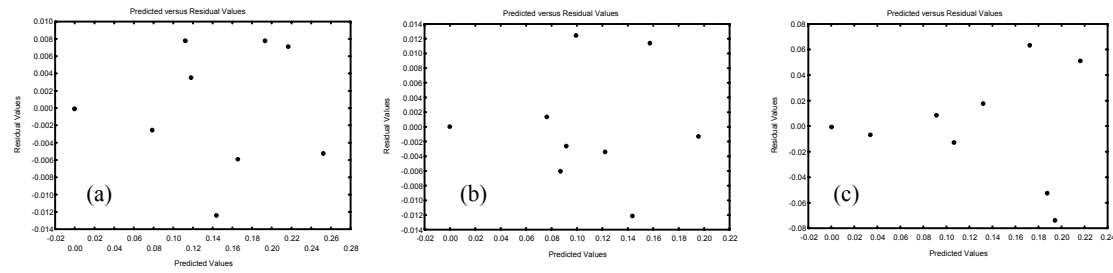


FIGURA 2B Resíduos do ajuste das isotermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação C e D, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de armazenamento de (a) 14°C, (b) 30°C e (c) 40°C.

Formulação E



Formulação F

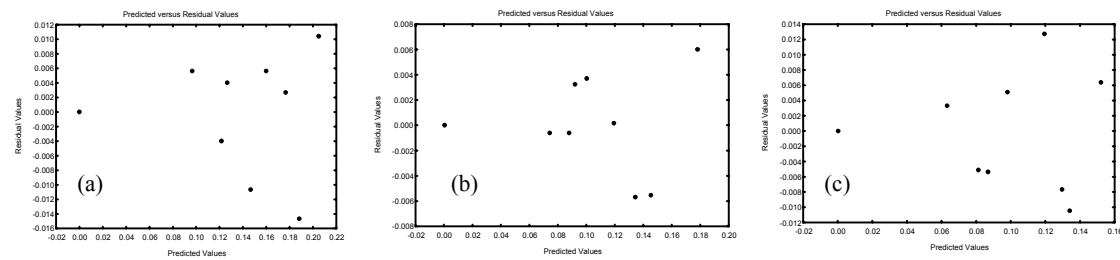


FIGURA 3B Resíduos do ajuste das isotermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação E e F, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de armazenamento de (a) 14°C, (b) 30°C e (c) 40°C.

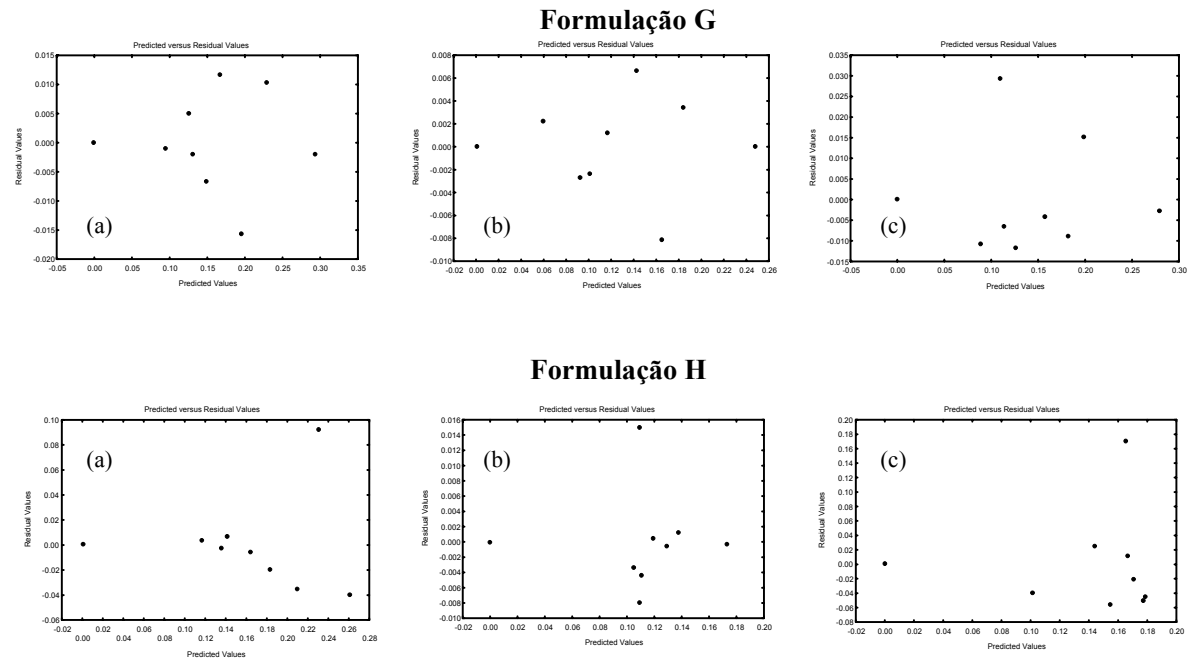


FIGURA 4B Resíduos do ajuste das isotermas versus valores preditos de umidade para os biscoitos de polvilho de formulação G e H, utilizando o modelo de Peleg nas temperaturas de armazenamento de (a) 14°C, (b) 30°C e (c) 40°C.