

Aplicação de *Design of Experiments* para avaliar a influência do pH na Viscosidade do Amido Natural e demais Modificações

Gustavo de Souza Matias (Universidade Estadual de Maringá) gusmatias@gmail.com

Fernando Henrique Lermen (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) fernando-lermen@hotmail.com

Karoline Yoshiko Gonçalves (Universidade Estadual do Paraná) karol_yoshiko@hotmail.com

Tânia Maria Coelho (Universidade Estadual do Paraná) coelho.tania@ymail.com

Nabi Assad Filho (Universidade Estadual do Paraná) nabiassadfilho@hotmail.com

Resumo:

A modificação de amido natural, focada nas necessidades de diversos setores industriais, proporciona diferentes aplicações e melhoria das características do produto. Este artigo avalia a influência do comportamento da viscosidade no pH do amido de mandioca modificado catiônico, aniônico, hidrofóbico em forma de pré-gel, denominado AMCAHPG, comparado com a viscosidade do amido natural. O método de organização dos tratamentos foi um experimento fatorial analisado por meio da Análise de Variância (ANOVA) e de análises de regressão linear e polinomial de modo a identificar o melhor tipo de amido para aplicação industrial. O experimento contempla dois fatores controláveis, sendo o tipo de amido em 2 níveis (Amido natural e AMCAHPG), e o pH em 12 níveis (11,25 à 1) e uma variável resposta, sendo que a viscosidade do tipo mais estável é melhor. Com as análises verifica-se que o AMCAHPG apresentou um comportamento mais estável na viscosidade, isso o qualifica como mais indicado para a industrialização, podendo ser confirmado pelos modelos decorrentes das análises de regressão. O AMCAHPG adquiriu melhorias das características devido às modificações, sendo catiônica (adaptabilidade ao meio), aniônica (resistência a intempéries), hidrofóbica (resistência à água) e pré-gel (elimina o processo de cozimento). Conclui-se assim que a viscosidade do AMCAHPG apresentou um comportamento linear apresentando um modelo com coeficiente de determinação de 0,987, em contrapartida o amido natural se mostrou quadrático com concavidade para baixo. Tecnicamente, a explicação deste comportamento se dá pelo fato do amido natural não ter suportado teores de acidez superiores aos encontrados no pH 4.

Palavras chave: Análises de regressão, Projeto de experimentos, Viscosidade, Amido modificado.

Application of Design of Experiments to evaluate the influence of pH on the Viscosity of Natural Starch and other modifications

Abstract:

The modification of natural starch, focused on the needs of various industrial sectors, provides different applications and improvement of product characteristics. This article evaluates the influence of viscosity behavior on the pH of the cassava starch modified cationic, anionic, hydrophobic as pre-gel, called AMCAHPG, compared to the viscosity of the natural starch. The method of organization of treatments was a factorial experiment analyzed by Analysis of Variance (ANOVA) and linear and polynomial regression analyzes in order to identify the best type of starch for industrial application. The experiment contemplates two controllable factors, being the type of starch in 2 levels (Natural starch and AMCAHPG), and the pH in 12 levels (11,25 to 1) and a variable response, being the viscosity of the most stable type is better. With the analysis, the AMCAHPG showed a more stable behavior in the viscosity, which qualifies it as more suitable for the industrialization, and can be confirmed by the models derived from the regression analysis. AMCAHPG has acquired characteristics improvements due to the modifications, being cationic (adaptability to the medium), anionic (weather resistance), hydrophobic (water resistance) and pre-gel (eliminates the cooking process). It was concluded that the viscosity of the AMCAHPG presented a linear behavior presenting a model with coefficient of determination of 0.987, in contrast the natural starch was quadratic with concavity down. Technically, the explanation for this behavior is due to the fact that the natural starch did not support acidity levels higher than those found in pH 4.

Key-words: Regression analysis, Design of Experiments, Viscosity, Modified starch.

1. Introdução

O amido é um produto largamente usado em diversos setores industriais, nos quais são demandadas modificações necessárias para otimização dos processos produtivos, gerando melhorias e diminuindo o tempo de preparo do produto. Amido ($C_6H_{10}O_5$) é o polissacarídeo de reserva de plantas, e é armazenado sob a forma de grânulos, e composto por várias moléculas de glicose, presente em grandes quantidades em tubérculos (fécula) e grãos (amido) (WHISTLER, BEMILLER & PASCAL, 1984). No caso deste estudo deve-se chamar de fécula de mandioca, por ser retirado da raiz da mandioca. Apenas, após sua modificação que se denomina amido.

A utilização de amido em uma ampla gama de produtos industriais, como papel, têxteis, materiais de construção e do álcool para combustível se expandiu (BEMILLER & WHISTLER, 2009). A República Federativa do Brasil, em 2015, produziu 24.700 toneladas de fécula de mandioca, sendo nomeado o segundo maior produtor de amido, atrás apenas da Tailândia (CEPEA, 2016). Pode-se aumentar o emprego do amido em diversos setores da economia quando se efetua modificações em sua estrutura molecular. Segundo Ciacco e Cruz (2005), as modificações efetuadas no grânulo de amido têm como objetivo moldar o mesmo para determinadas finalidades. Em geral, os amidos naturais não possuem propriedades que os tornam ideais para aplicações em produtos alimentares (SINGH, GEVEKE & YADAV, 2016).

Oyeyinka et al, (2016) menciona que a modificação do amido envolve, principalmente, a interação entre as duas componentes importantes de amido (α -amilase e β -amilase) e demais aditivos para sua modificação. O amido modificado é produzido a partir do amido natural por meio de modificações físicas, químicas, enzimáticas e enxertadas (ZHANG et al, 2016). Para esse trabalho foram utilizadas as modificações: pré-gel, catiônica, aniônica e hidrofóbica.

O amido pré-gelatinizado é desenvolvido a partir de amido nativo ou qualquer amido modificado, suas propriedades são semelhantes às daquelas dos amidos nativos originários, com exceção da solubilidade em água fria, viscosidade ligeiramente menor e menor tendência de formar gel (DENNENBERG, BOTHAST & ABBOT, 1978). O amido pré-gel ajuda a criar um gel rígido que proporciona coesão e viscosidade, com isso, evitando o processo de cozimento na indústria (ONYANGO et al., 2011). Os amidos catiônicos promovem algumas características boas para o amido, sendo as principais a alta dispersibilidade e a aderência a diversas aplicações. Para realizar essa modificação, o amido recebe a aplicação de um cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropiltrimetilamônio (HOWARD & JOWSEY, 1989).

Bender (1977) corrobora que o amido aniônico é altamente solúvel em água e é atualmente obtido como sal sódico, fabricado pela reação do ácido acético mono cloro. O amido, então, é convertido em polieletrólitos, os quais apresentam aumento de solubilidade e viscosidade na ausência de eletrólitos, tais como sais e ácidos.

Swinkels (1996) destaca que o amido modificado hidrofóbico é o produto da reação entre radicais hidrofóbicos com a cadeia de amido, obtido a partir da aplicação de AKD – Alquil Dimero Ceteno (agente de calibragem alcalina, sintetizado a partir de ácidos graxos). Com isso, o produto final fornece propriedades hidrofóbicas ao amido sem destruir seu poder de dispersão em água.

Neste trabalho foi realizado um experimento fatorial, que é um procedimento planejado, partindo de uma hipótese, que visa provocar fenômenos em condições controladas, observar e analisar seus resultados. Um experimento é constituído, basicamente, por um conjunto de unidades experimentais, sobre as quais são aplicados os tratamentos, de forma consolidada, das quais se obtêm os dados experimentais (SOUZA et al., 2002).

Para a realização do experimento fatorial foi necessária a realização da Análise de Variância (ANOVA) que de acordo com Souza et al. (2002) possui o objetivo de realizar a comparação de mais de dois grupos no que diz respeito a localização. Já as regressões lineares e polinomiais utilizam as componentes obtidas, a fim de maximizar a covariância entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes (GARCIA & FILZMOSER, 2011).

Com base nisso, este trabalho teve como objetivo desenvolver, a partir de um amido natural, um amido modificado com características aniônicas, catiônicas, hidrofóbicas e em forma de pré-gel, analisou-se o comportamento dos amidos natural e modificado a partir de teste de viscosidade *versus* pH, e implementar um experimento fatorial por meio da técnica da ANOVA, regressão e análise da linha de tendência.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas abordagens quali-quantitativa, qualitativo por realizar pesquisas nas definições e métodos de modificação de amido, teste de viscosidade *versus* pH e as definições dos métodos utilizados para aplicação dos experimentos; e, quantitativo para realizar a tabela ANOVA e as análises de regressões linear e polinomial. Quanto aos fins, o trabalho pode ser classificado como exploratório, descritivo e aplicado. Quanto aos meios, é resultado de pesquisa de campo, pesquisa bibliográfica, pesquisa experimental e estudo de caso.

A viscosidade de um amido foi relacionada à modificação do tipo de amido (fator A) e ao valor do pH (fator B) do amido. A variável resposta do experimento foi a viscosidade do amido, medida em segundos (s). Esta variável é do tipo mais estável é melhor. Esta consideração é oriunda da aplicação do amido na indústria, que necessita da menor variabilidade (diferença absoluta entre o valor máximo e mínimo) dos valores de viscosidade da matéria-prima. Os fatores controláveis são o tipo de amido (A), com dois níveis, e o valor do pH do amido (B), com 12 níveis.

Para o desenvolvimento do Amido Modificado Catiônico, Aniônico, Hidrofóbico e Pré-Gel, referido neste trabalho como AMCAHPG, foram pesados 15 kg de amido natural e levados a uma misturadora de amido, da marca AM-25 GPANIZ, como apresentado na Figura 1, para posteriores adições dos componentes de modificação, procedimento sempre seguido pela medição de pH da mistura.



Figura 1 – Misturadora de Amido

A etapa inicial da modificação do amido natural se dá ao adicionar 450 ml de soda cáustica a uma diluição de 40%. Após 15 minutos o valor do pH medido na mistura, foi igual a 10, apresentando, portanto, caráter básico. Logo, foi adicionado o cloreto de 3-cloro 2-hidroxipropiltrimetilamônio para a modificação aniônica. O pH foi novamente verificado tendo permanecido o teor básico 10.

O próximo passo no procedimento de modificação do amido natural foi a adição de 450 g de ácido acético mono cloro para a modificação catiônica, em que resultou no pH 4, de caráter ácido. Após esse processo, foi acrescentado à mistura mais 500 ml de hidróxido de sódio (NaOH) à 40%, elevando o pH para 12, e finalmente a modificação hidrofóbica, que foi executada por meio da adição de 1500 ml de AKD (*Alkyl Ketene Dimmer*). Para a modificação em forma de pré-gel, utilizou-se uma extrusora. As Figuras 2 e 3 mostram a extrusora utilizada e o amido sendo extrusado, respectivamente.



Figura 2: Extrusora.



Figura 3: Amido extrusado.

Após a extrusão, o amido foi cortado em cubos de 1cm³, foi colocado na estufa por 8h a uma temperatura de 100°C. Na etapa seguinte, os cubos foram triturados em um moedor e, com isso, finalizou-se a preparação do AMCAHPG.

Para a realização do teste de viscosidade versus pH, cozinhou-se 25 g do amido natural em 475 ml de água. Paralelamente, realizou-se a mistura de 25 g de AMCAHPG com 475 ml de água. Ambas as amostras foram colocadas em duas cubas de vidro com volumes de 750 ml para dispersar o amido.

Para coleta dos dados de viscosidade, foram utilizados um viscosímetro do tipo Cup Ford de 5mm e duas buretas, sendo uma com ácido clorídrico (HCl) e outra com uma solução de NaOH a 2%, ambas apoiadas em um tripé para a adição de alíquotas das soluções referidas. A variação controlada de pH foi possível por meio da adição das alíquotas de ± 2 ml de HCl, baixando o pH, e de ± 2 ml de NaOH a 2%, provocando efeito inverso. O experimento foi realizado em duplicata. Para a análise dos resultados, foi realizada a ANOVA de modo a avaliar a significância dos fatores controláveis do experimento.

Uma vez observado que os comportamentos dos dois tipos de amido eram distintos entre si, construiu-se separadamente a ANOVA, análises das regressões e avaliação das linhas de tendência para entender o comportamento da viscosidade em função da variação do pH. Desta forma, analisou-se a proporção ótima de viscosidade versus pH em relação aos critérios de custo e qualidade da escolha do amido em função da possível versatilidade de utilização em termos de processamento. Para a realização das análises foram utilizados os *Softwares Microsoft Excel e MiniTab 16*.

3. Resultados e Discussões

Os resultados dos testes de viscosidade versus pH estão expressos na Tabela 1.

Tipo do pH	Valor pH	Viscosidade Amido Natural (s)		Viscosidade AMCAHPG (s)	
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2
Básico	11,25	58,46	57,52	5,30	5,29
	11	61,32	60,24	5,37	5,34
	10	69,54	68,48	5,52	5,48
	9	74,61	73,54	5,88	5,83
	8	89,43	88,75	6,45	6,37
Neutro	7	102,27	101,58	6,58	6,53
Ácido	6	122,49	121,35	6,74	6,72
	5	147,32	146,52	7,34	7,31
	4	162,46	158,14	7,40	7,41
	3	80,61	82,52	7,87	7,82
	2	63,12	65,78	8,02	7,98
	1	39,27	41,95	8,71	8,68

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 1 - Teste de Viscosidade versus pH do Amido Natural e AMCAHPG

A análise dos dados foi realizada através do software Excel. Foi utilizada a técnica ANOVA de fator duplo com repetição, através da qual se obteve os resultados dispostos na Tabela 2.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Tipo de amido	81286,89	1	81286,89	89109,80	2,34095E-44	4,26	Significativo
pH	15218,17	11	1383,47	1516,61	2,62239E-31	2,22	Significativo
Interações	14947,79	11	1358,89	1489,67	3,25043E-31	2,22	Significativo
Erro	21,89	24	0,91				
Total	111474,74	47					

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 2 - Tabela ANOVA do Experimento

Os dados apresentados na Tabela 2 revelam que os fatores controláveis (tipo de amido e pH), bem como a interação entre eles, são significativos em relação ao fator de controle (viscosidade). O Gráfico 1 apresenta os valores médios de viscosidade para cada nível de pH estudado, para ambos os tipos de amido. A escala do eixo horizontal é invertida para representar a evolução do pH básico (11,25) para o ácido (1).

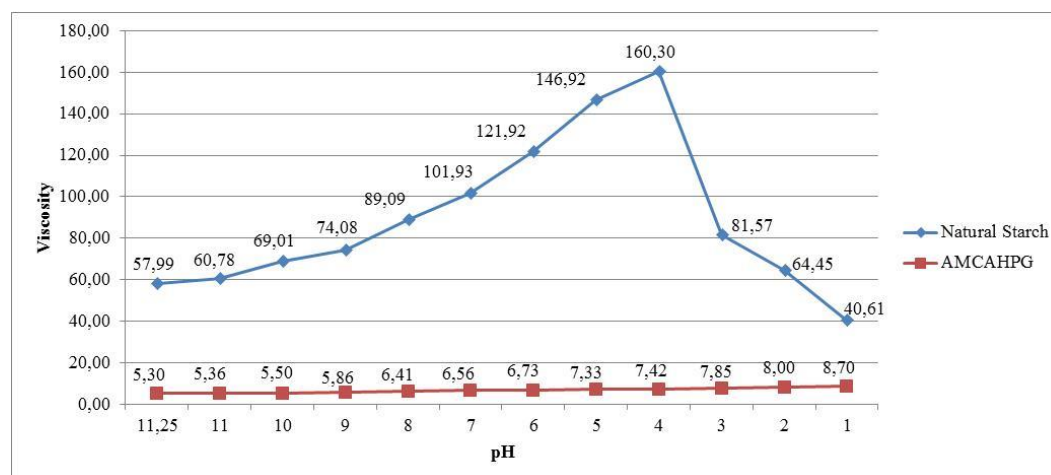


Gráfico 1 - Comportamento das amostras de Amido Natural e AMCAHPG

Devido à natureza deste estudo e da característica “mais estável é melhor” da variável resposta, a etapa de Comparação Múltipla de Médias (CMM) mostrou-se prescindível, já que o necessário ao processo é a análise direta da amplitude entre valores máximos e mínimos de viscosidade do amido. Pela mesma razão, os gráficos de dois fatores não fornecem dados relevantes para a investigação.

Desse modo, a primeira evidência é de que o AMCAHPG é o amido mais indicado para a utilização em indústrias. Portanto, as análises de regressão linear podem auxiliar nesta conclusão. Haja vista a natureza “mais estável é melhor” da viscosidade do amido, um modelo linear simples de baixo coeficiente angular (pequena inclinação da reta) que explique o comportamento da viscosidade do amido estudado em relação à variação de pH é o modelo desejado para o amido que melhor se adequa às finalidades almejadas.

3.1. Regressão Linear do AMCAHPG

Observado um comportamento provável linear do AMCAHPG por meio do Gráfico 1, realizou-se a análise de regressão linear simples para este nível do fator A. Os resultados estão expressos na Tabela 3 e 4.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,993593875
R-Quadrado	0,987228788
R-quadrado ajustado	0,985951667
Erro padrão	0,133189318
Observações	12

Tabela 3 - Estatísticas da Regressão Linear do AMCAHPG

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	Significância
Interseção	8,79884525	0,083145122	105,8251535	1,39135E-16	Significativo
Variável X 1	-0,318396673	0,011451851	-27,803076	8,40592E-11	Significativo

Tabela 4 - Análise da Regressão Linear do AMCAHPG

Os valores resultantes da análise de regressão linear do AMCAHPG revelam que o modelo se ajusta bem aos dados amostrais, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,987. Ainda, os parâmetros da relação linear mostraram-se significativos. O coeficiente angular atribuído à variável de controle (pH) apresentou valor baixo (-0,32). O Gráfico 2 mostra os valores médios amostrais e da linha de tendência resultante do modelo encontrado.

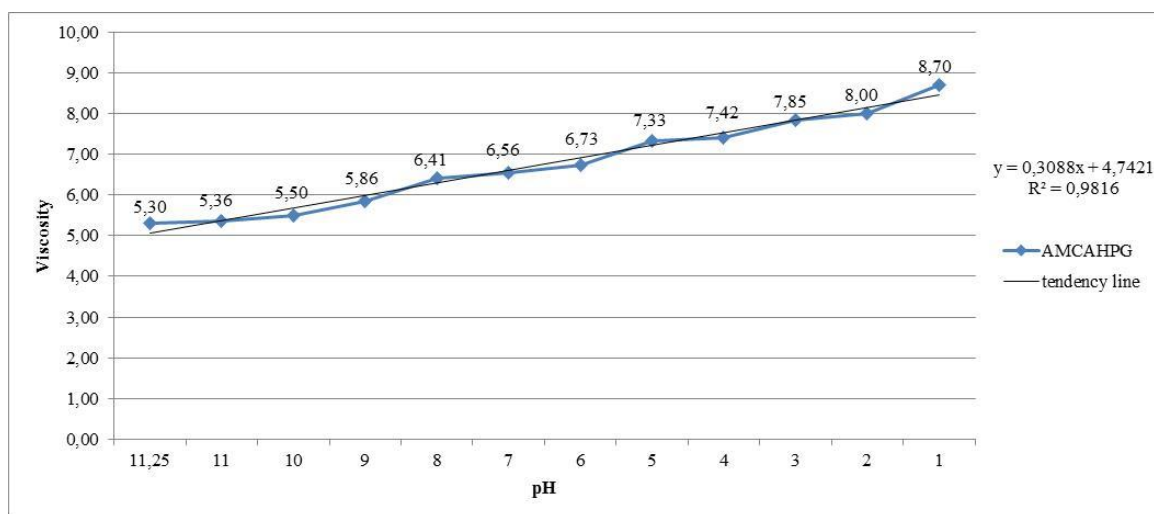


Gráfico 2: Regressão Linear do AMCAHPG

Com base na Figura 5, pode-se concluir que o AMCAHPG apresentou um comportamento linear em relação à linha de tendência, apresentando um R^2 de 0,9816. Desta forma, nota-se que o R^2 encontra-se próximo de 1, portanto, a viscosidade torna-se bastante precisa e significativa para o uso industrial.

3.2. Regressão Múltipla do Amido Natural

A simples observação do comportamento da viscosidade em função do pH para o amido natural evidencia a impossibilidade encontrar um modelo linear simples que se adeque aos dados amostrais. Foi feita a regressão quadrática (polinomial de grau dois) para os dados de viscosidade do Amido Natural e os resultados estão nas Tabelas 5 e 6.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,804
R-Quadrado	0,646
R-quadrado ajustado	0,568
Erro padrão	24,313
Observações	12

Tabela 5 - Estatísticas da Regressão Quadrática do Amido Natural

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	Significância
Interseção	17,76065431	25,95292973	0,684341016	0,510995513	Significativo
pH	34,98001044	9,538176793	3,667368639	0,005175943	Significativo
pH2	-2,919393196	0,737138969	-3,960438018	0,003302084	Significativo

Tabela 6 - Análise da Regressão Quadrática do Amido Natural

Os valores resultantes da análise de regressão do Amido Natural indicam um coeficiente de determinação de 0,647. A significância da interseção não foi constatada, o que pode ser explicado pela faixa de variação do pH no experimento (11,25 a 1), dificultando a extrapolação do modelo para valores que interceptem o eixo vertical. Devido ao comportamento irregular da viscosidade do amido natural em relação à variação de pH, torna-se difícil a calibração de um modelo com maior precisão. No âmbito da pesquisa, ao longo do trabalho, foram realizadas verificações para polinômios de 3ª, 4ª e 5ª ordem. No entanto, os resultados não justificaram o maior esforço despendido. O Gráfico 3, apresenta o comportamento da viscosidade do amido natural em relação ao pH, sendo confrontado com os valores calculados pelo modelo (linha de tendência).

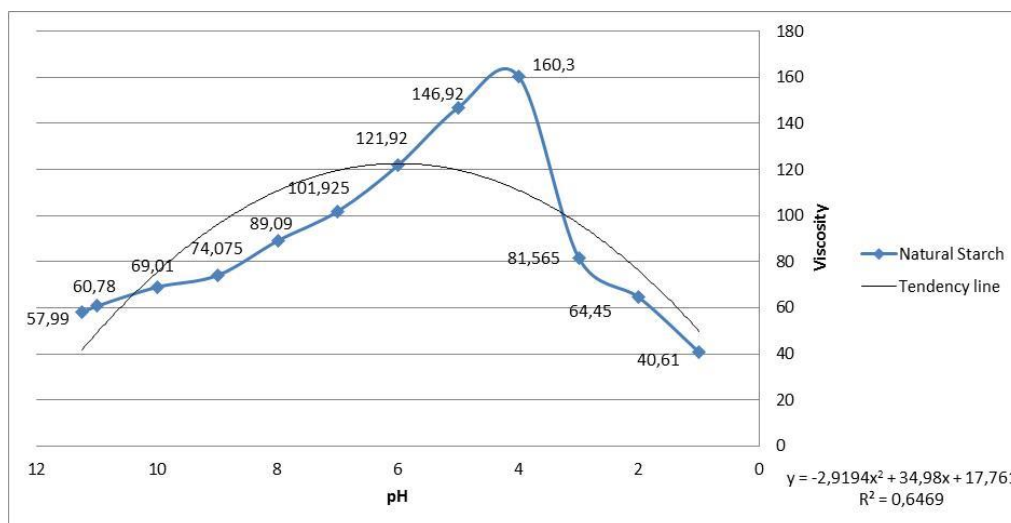


Gráfico 3 - Regressão Quadrática do Amido Natural

Com base na Figura 6, nota-se que o amido natural não apresenta um comportamento estável, dificultando assim a conformidade de acordo com a necessidade do mercado (viscosidade mais estável é melhor).

4. Considerações Finais

As possibilidades de aplicações industriais do amido de mandioca são praticamente inesgotáveis, bastando haver adequação ou alteração de suas características físico-químicas às necessidades dos processos e produtos. As técnicas de análise de variância e de regressão linear podem ser utilizadas para auxiliar na avaliação das modificações realizadas na matéria bruta, bem como na escolha de qual tipo de amido utilizar em determinados processos. No caso do processo em estudo, a análise de regressão linear mostrou-se mais útil na avaliação dos tipos de amido.

Com a realização desse trabalho pode-se concluir que a viscosidade do AMCAHPG apresentou um comportamento linear em relação à do Amido Natural, cujo comportamento se mostrou quadrático com concavidade para baixo. Tecnicamente, a explicação deste comportamento se dá devido ao fato do amido natural não ter suportado teores de acidez superiores aos encontrados no pH 4.

Analizando a relação do amido em questão de viabilidade orçamentária, pode-se dar o exemplo da aplicabilidade no papel, onde é possível fazer 1000 kg de papel utilizando 50 kg de Amido Natural ou utilizando 7 kg de Amido Catiônico. Isso só é possível devido à estabilidade resultante das modificações realizadas na versão natural do amido para obter-se o AMCAHPG. Este comportamento mais estável pode ser verificado pela regressão simples. Portanto, conclui-se que o amido que apresentou um melhor comportamento foi o AMCAHPG, pois resistiu de maneira linear e estável a variação do pH, apresentando um modelo com coeficiente de determinação de 0,987.

Referências

- BEMILLER, J; WHISTLER, R.** *Starch: chemistry and technology*. 3rd Ed, Amsterdam: Elsevier, 2009, 900 p.
- BENDER, A. E.** *Nutrición y alimentos dietéticos*. 1er Ed, Zaragoza: Acribia, 1977, 360 p.
- CEPEA – Centro de Estudos Avançados de Economia Aplicada.** *Análises Mensais da Produção de Amido de Mandioca*. Piracicaba: ESALQ/USP, 2016.
- CIACCO, C. F., & CRUZ, R.** *Fabricação do amido e sua utilização*. São Paulo: Secretaria da indústria, comércio, ciência e tecnologia, 2005, 146 p.
- DENNENBERG, R. J; BOTHAST, R. J; ABBOT, T. P. A.** *A new biodegradable plastic made from starch graft poly (methyl acrylate) copolymer*. Journal of Applied Polymer Science. v. 22, p. 459-465, 1978.
- GARCIA, H; FILZMOSER, P.** *Multivariate statistical analysis using the r package chemometrics*. University of Technology: Department of Statistics and Probability, 2011, 71 p.
- ONYANGO, C; MUTUNGI, C; UNBEHEND, G; LINDHAUER, M. G.** *Rheological and textural properties of sorghum-based formulations modified with variable amounts of native or pregelatinised cassava starch*. LWT - Food Science and Technology. v. 44, p. 687-693, 2011.
- OYEYINKA, S, A; SINGH, S; MA, Y; AMONSOU, E, O.** *Influence of high-pressure homogenization on the physicochemical properties of bambara starch complexed with lysophosphatidylcholine*. LWT - Food Science and Technology. v. 74, p. 120-127, 2016.
- SINGH, A; GEVEKE, D. J; YADAV, M. P.** *Improvement of rheological, thermal and functional properties of tapioca starch by using gum arabic*. LWT - Food Science and Technology. v. 18, p. 155-162, 2016.
- SOUZA, A. M; ETHUR, A. B. M; LOPES, L. F. D; ZANINI, R. R.** *Introdução a projetos de experimentos*. Santa Maria: Departamento de Estatística, UFSM, 2002, 139 p.

SWINKELS, J. J. M. *Industrial starch chemistry: properties, modifications and applications of starches*. 1st Ed, Veendam: Avebe, 1996, 48 p.

WHISTLER, R. L; BEMILLER, J. N; PASCHALL, E. F. *Starch Chemistry and Technology*. 2nd Ed. Orlando: Academic Press, 1984, p. 283.

ZHANG, L; REN, J; ZHANG, Y; LI, J; LIU, Y; GUO, Z; YANG, Z; PAN, S; FAN, G. *Effects of modified starches on the processing properties of heat-resistant blueberry jam*. LWT - Food Science and Technology. v. 72, p. 447-456, 2016.