


—

EFEITO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NA FORMAÇÃO DE
COMPLEXOS AMIDO-MONOGLICERÍDEOS

01/90

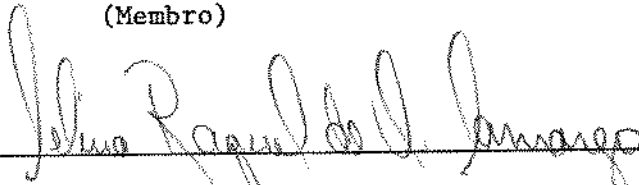
BANCA EXAMINADORA



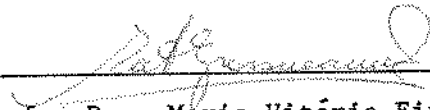
Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco
(Orientador)

Suplente

Prof. Dr. Evodio Riveiro Vilela
(Membro)



Profa. Dra. Celina R. de Oliveira Camargo
(Membro)



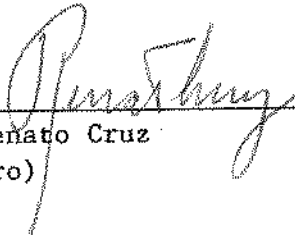
Profa. Dra. Maria Vitória Eiras Grossmann
(Membro)

Suplente

Profa. Dra. Marisa de N. Hoelz Jackix
(Membro)



Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes
(Membro)



Prof. Dr. Renato Cruz
(Membro)

Campinas, Janeiro de 1990.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Laurear

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Eduardo San Martín
Martínez e aprovada pela Comissão Julgadora
em 10.01.90.

Campinas, 10 de janeiro de 1990.

Cesar Francisco Ciacco

EFEITO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NA FORMAÇÃO DE
COMPLEXOS AMIDO-MONOGLICERÍDEOS

APRESENTADO POR

EDUARDO SAN MARTIN MARTINEZ

Engenheiro Químico

ORIENTADOR

PROF. DR. CESAR FRANCISCO CIACCO

TESE APRESENTADA PARA OBTENÇÃO DE TÍTULO DE DOUTOR EM TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS.

CAMPINAS, JANEIRO DE 1990

A meus pais

LOLA & SILVANO

Irmãos NIMIA

PORFIRIO

ANA

MARLENE

Com muito amor

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE QUADROS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	v i
ÍNDICE DE APÊNDICE	i x
ABREVIATURAS USUAIS	x
AGRADECIMENTOS	x ii
RESUMO	xiii
SUMMARY	x v
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
A. PRODUÇÃO E CONSUMO DO AMIDO	3
B. PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DO AMIDO	4
1. Gelatinização	4
2. Retrogradação	5
C. COMPLEXAÇÃO DO AMIDO COM LÍPIDES	6
1. Efeito da complexação na gelatinização do amido	9
2. Efeito da complexação na retrogradação do amido	12
D. EFEITO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO	15
1. Efeito da extrusão na estrutura molecular do amido	16

2. Efeito de lípidos nas propriedades do amido durante a extrusão	18
III. MATERIAIS E MÉTODOS	23
A. MATERIAIS	23
1. Matéria-prima	23
2. Reagentes	23
3. Equipamentos	23
B. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
1. Extração de lípidos do amido	25
2. Extrusão do amido	25
2.1. Equipamentos	25
2.2. Condicionamento das amostras	26
2.3. Determinação da vazão de alimentação	27
2.4. Processamento	27
3. Análise estatística	28
3.1. Delineamento experimental	28
3.2. Análise dos resultados	30
4. Composição química da matéria-prima	33
4.1. Umidade	33
4.2. Proteína	33
4.3. Cinzas	33
4.4. Fibras	33
4.5. Lípidos	34
4.6. Fracionamento do amido	34
5. Análise de monoglicerídeos	34

6. Características físico-químicas e funcionais dos produtos extrusados	35
6.1. Expansão	35
6.2. Força de Compressão	35
6.3. Índice de Absorção de Água (IAA)	36
6.4. Índice de Solubilidade em Água (ISA)	36
6.5. Viscosidade Intrínseca (VIS)	37
6.6. Índice de Complexação (ICOM)	37
7. Fracionamento das partes solúveis e insolúveis em água	38
8. Cromatografia de permeação em gel	38
9. Difração de raios-X	40
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
A. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	41
1. Composição centesimal da matéria-prima	41
B. ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS	41
C. EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS	53
1. Expansão dos produtos extrusados (EXP)	53
2. Força de Compressão (FC)	56
3. Índice de Absorção de Água (IAA)	59
4. Índice de Solubilidade em Água (ISA)	63

5. Viscosidade Intrínseca (VIS)	66
6. Índice de Complexação (ICOM)	70
D. ESTUDO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NA DEGRADAÇÃO DOS COMPONENTES DO AMIDO ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL	73
1. Seleção das amostras para análise	73
2. Resultados cromatográficos relativos ao amido nativo desengordurado de milho e amilopectina isolada do amido de milho nativo	74
3. Resultados cromatográficos do amido de milho extrusado e das suas frações solúveis e insolúveis	76
4. Resultados cromatográficos do amido de milho extrusado na presença de monoglicerídeos e das suas frações solúveis e insolúveis	80
E. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X	85
V. CONCLUSÃO	92
VII. BIBLIOGRAFIA	95

ÍNDICE DE QUADROS

	Página
QUADRO	
1. Variáveis independentes e níveis de variação estudadas no processo de complexação por extrusão	31
2. Delineamento experimental, central composto para 3 variáveis com cinco níveis	32
3. Composição química do amido de milho	42
4. Efeito das condições de extrusão nas propriedades tecnológicas do amido de milho desengordurado extrusado	43
5. Modelos matemáticos relacionando as propriedades tecnológicas às condições operacionais do amido de milho desengordurado, extrusado	44
6. Anova para Expansão dos produtos extrusados (EXP)	46
7. Anova para Força de Compressão de produtos extrusados (FC)	47
8. Anova para Índice de Absorção de Água de produtos extrusados (IAA)	48
9. Anova para Índice de Solubilidade em Água de produtos extrusados (ISA)	49
10. Anova para Viscosidade Intrínscica dos produtos extrusados (VIS)	50
11. Anova para Índice de Complexação dos produtos extrusados (ICOM)	51

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Página
1a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) na Expansão (EXP), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).	54
1d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) na Expansão (EXP), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).	55
2a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) na Força de Compressão (FC), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).	57
2d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) na Força de Compressão (FC), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).	58
3a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) no Índice de Absorção de Água (IAA), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).	60
3d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) no Índice de Absorção de Água (IAA), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).	61

- 4a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) no Índice de Solubilidade em Água (ISA), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U). 64
- 4d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) no Índice de Solubilidade em Água (ISA), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U). 65
- 5a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) na Viscosidade Intrínseca (VIS), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U). 67
- 5d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) na Viscosidade Intrínseca (VIS), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U). 68
- 6a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) no Índice de Complexação (ICOM), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U). 71
- 6d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérideos (C) no Índice de Complexação (ICOM), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U). 72
7. Perfil de eluição do amido nativo de milho desengordurado e da amilopectina fracionada do amido de milho. 75

8. Perfil de eluição do amido de milho extrusado a: (▲) 16% de umidade e 220 °C de temperatura de extrusão e (■) 23% de umidade e 150°C. de temperatura de extrusão. 77
9. Perfil de eluição das frações solúveis (FSA) e insolúveis (FIA) em água, do amido extrusado com 23,00% de umidade e 150 °C de temperatura de extrusão. 79
10. Perfil de eluição do amido extrusado com 1,8% de monoglicérides: (▲) 23,00% de umidade e 220 °C; e (■) 16,00% de umidade e 150 °C de temperatura de extrusão. 81
11. Perfil de eluição das frações solúveis (FSA) e insolúveis (FIA) em água, do amido extrusado com 1,8% de monoglicérides, 23,00% de umidade e a 220 °C de temperatura de extrusão. 83
12. Difrátogramas: (A) do amido de milho desengor- durado; (B) da amilopectina do amido fracionado; e (C) da amilose fracionada. 86
13. Difrátogramas: (A) do amido de milho desengor- durado; (B) do amido extrusado com 16% de umida- de e a 220°C; e (C) do amido extrusado com 23% de umidade e a 150 °C. 87

14. Difractogramas das frações insolúveis (A) e solúveis (B), do amido extrusado nas condições de 23% de umidade e 150 °C; e frações insolúveis (C) e solúveis (D) nas condições de 1,8% de monoglicéridos, 23% de umidade e 220 °C. 89
15. Difractogramas (A) do amido de milho desengor- durado; (B) do amido extrusado com 1,8% de monoglicéridos, 16% de umidade e a 150 °C; (C) do amido extrusado com 1,8% de monoglicerí- deos, 23% de umidade e à 220°C. 90

Página

ÍNDICE DE APÊNDICE

108

ABREVIATURAS USUAIS

- b. s. : base seca
- b. u. : base úmida
- Kav : Coeficiente de partição
- $\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda máximo de absorção
- EXP : Expansão (mm)
- FC : Força de Compressão (N)
- FIA : Fração Insolúvel em Água
- FSA : Fração Solúvel em ÁGUA
- IAA : Índice de Absorção de Água (g de gel/g de m. s.)
- ICOM : índice de Complexação (%)
- ISA : Índice de Solubilidade em Água (g de s. s./g de m. s.)
- MG : Monoglicérides (%)
- m. s. : matéria seca
- PM : Peso molecular
- p/v : peso/volume
- rpm : rotação por minuto
- s. s. : sólidos solúveis
- T : Temperatura (°C)
- U : Umidade (%)
- vs : versus
- VIS : Viscosidade Intrínseca (dL/g)
- Vo, Ve, Vr : Volume vazio de eluição, de exclusão e da
camada do gel

R^2	: Coeficiente de correlação múltipla
β_0	: Coeficientes dos modelos matemáticos
GL	: Grau de liberdade
F	: Grau de significância
P	: Probabilidade
QM	: Quadrado Médio
R.Q.M.E.	: Raiz Quadrada Média
ϵ	: resíduo do erro experimental
Y_i	: Resposta genérica
SQ	: Somatória de Quadrados
X_{i-n}	: Variáveis independentes
α	: alfa
dL	: decilitro
\emptyset	: Diâmetro
g	: gramas
h	: hora
kV	: kiloVolts
μg	: micrograma
mA	: miliampères
mL	: mililitro
mm	: milímetros
N	: Newton
σ	: sigma
t	: tonelada

Expresso meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Cesar F. Giacco pela orientação precisa, amizade e incentivo ao longo de todo este trabalho.

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

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. Nelson E. Duran e colaboradores, do Laboratório de Química Orgânica - Instituto de Química, pela utilização do referido laboratório.

Aos Profs. Drs. Sebastião Amorin e José Ferreira de Carvalho do Dept. de Estatística do IMEC-UNICAMP, pela colaboração no delineamento experimental e tratamento estatístico dos dados experimentais.

Ao Centro de Computação da UNICAMP, na pessoa do Sr. Reynaldo P. da Silva, pelas facilidades concedidas.

Ao Laboratório de Oleos e Gorduras, Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano e colaboradora Roseli A Ferrari.

Aos amigos Prof. Dr. Arnaldo Y. Kuaye e Profa. Dra. Celina R. Oliveira, pelas sugestões.

À Coordenadoria dos Restaurantes Universitários, Tania Denise Almeida e Colaboradores, pelo incentivo e concessão de afastamento.

Aos amigos Fernando, Franz, Yoon, Claudio, Vera, Edson, Rosa, Ioanes, Elizete, Cristina, Marlene, Cosme, pelo apoio e bons momentos de convivência.

À ABIA, pelo auxílio na impressão da tese.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as transformações moleculares sofridas pelo amido de milho, quando submetido ao processo de extrusão, na presença de monoglicerídeos.

Os resultados mostraram que o processo de extrusão do amido de milho em presença de monoglicerídeos propiciou a formação de complexos, os quais afetaram as características físicoquímicas dos produtos extrusados. A formação destes complexos depende da temperatura do processo de extrusão, umidade de condicionamento do amido e da concentração de monoglicerídeos adicionados ao amido antes da extrusão.

O aumento da concentração de monoglicerídeos, até 1,8% com relação ao amido, favoreceu a formação de complexos. Acima dessa concentração, os índices de complexação diminuíram em função do efeito lubrificante causado pela presença do monoglicerídeo no processo de extrusão.

A elevação dos teores de umidade e monoglicerídeos intensificaram o efeito lubrificante diminuindo (minimizand) as forças de cisalhamento e a degradação molecular do amido, conforme mostraram os resultados obtidos nos testes de viscosidade intrínseca (VIS), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), índice de complexação (ICOM) e expansão (EXP).

O aumento da temperatura de extrusão intensificou as forças de cisalhamento e, conseqüentemente, propiciou maior

degradação do grânulo de amido, o que foi evidenciado pelo decréscimo nos valores de IAA, VIS, e ICOM e pelo acréscimo nos valores de EXP, força de compressão FC, e ISA.

A extrusão do amido de milho em presença de monoglicérides provocou um aumento do volume hidrodinâmico de algumas frações do amido, mostrado por cromatografia de permeação em gel. Foi também observado que a extrusão nas condições estudadas favoreceu a degradação molecular da amilose e da amilopectina, evidenciada pelo aparecimento de um número maior de picos com maior Kav.

O estudo cromatográfico das frações solúveis e insolúveis em água presentes no produto processado, revelou que a extrusão do amido na ausência de monoglicérides provocou a solubilização parcial da amilopectina. Entretanto, em presença de monoglicérides ocorreu a insolubilização da fração amilose.

O processo de extrusão modificou a estrutura cristalina do amido formando estruturas cristalinas de tipo V ou amorfas. As alterações destas estruturas cristalinas ocorreram sob condições de baixa temperatura e alta umidade e, também, para baixas temperaturas e umidades, na presença de 1,8% de monoglicérides.

SUMMARY

The objective of this project was to study the transformations of molecules of corn starch, when submitted to the process of extrusion, in the presence of monoglycerides.

The results showed that the process of extrusion of corn starch in presence of monoglycerides led to the formation of complexes, which affected the physical-chemical characteristics of the extruded products. The formation of the complexes depended on the temperature, moisture of the raw material and concentration of monoglycerides added to the starch before of the extrusion.

An increase in the concentration of monoglycerides up to 1.8% in relation to the starch, favored the formation of the complexes. Above this concentration, the index of formation of the complexes decreased in relation to the lubricating effects caused by the presence of monoglycerides in the extrusion process.

The elevation of the moisture content and monoglycerides intensified the lubricating effects decreasing the breaking strength and the molecular degradation of starch, as was shown by the results obtained from the determinations of VIS, IAA, ISA, ICOM and EXP.

Increase of the temperature of extrusion intensified the breaking strength and consequently favored high starch granule degradation, which was shown by the decrease in the values of IAA, VIS, ICOM and by the increase in the values of EXP, FC and

ISA.

The extrusion of corn starch in the presence of monoglycerides provoked an increase of hydrodynamic volume of some fractions of starch, which was shown by gel permeation chromatography. It was also observed that extrusion under the conditions studied, favored molecular degradation of the amylose and the amylopectin, which was demonstrated by the presence of a greater number of peaks with higher K_{av} .

The chromatography study of the water soluble and insoluble fractions presente in the processed product, revealed that extrusion of the starch in the absence of monoglyceride provoked a partial solubilitation of the amylopectin. However, in presence of monoglycerides a insolubilitation of the amylose fraction occurred.

The process of extrusion modified the crystalline-like structure of starch forming crystalline-like structures similar to the V-complex of other amorphous structures. An alteration of this crystalline-like structure occurred under condition of lower temperature and higher moisture and, also, with lower temperature and moisture, in the presence of 1.8% of monoglycerides.

I. INTRODUÇÃO.

O amido por ser o principal constituinte dos alimentos e pela sua ampla aplicação industrial (metalúrgia, mineração, têxtil, papel, construções, etc) tem merecido uma atenção especial de pesquisadores que atuam nas mais variadas áreas tecnológicas.

A atenção dos pesquisadores na área de alimentos tem se concentrado principalmente no estudo das propriedades funcionais do amido, na tentativa de obter produtos com propriedades específicas (Conway e Anderson, 1973). Assim, através da introdução de compostos na molécula do amido ou de modificações físicas na estrutura do grânulo, têm sido produzidos novos sistemas alimentícios (Rogols, 1986).

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm sido conduzidas no sentido de se verificar o efeito das variáveis do processo de extrusão nas características físico-químicas dos produtos extrusados. Segundo Hennesey et alii (1971), Olkku et alii (1980), e Harper (1981), a extrusão provoca alterações em várias propriedades funcionais do amido as quais dependem principalmente da relação amilose/amilopectina e dos parâmetros operacionais do processo de extrusão como a umidade da matéria prima, temperatura de extrusão, velocidade e geometria do parafuso do extrusor.

O efeito da formação de complexos amido-lípides durante o processamento nas características tecnológicas, nas mudanças estruturais, e no comportamento ao ataque enzimático do amido

tem merecido atenção de vários pesquisadores (Eliasson, 1985; Krog, 1977). Mercier et alii (1979-1980) mostraram que o processo de extrusão destruiu a estrutura física de diversos tipos de amido. Através de difratometria de raios X, estes autores puderam observar que durante o processo ocorria uma reorganização das macromoléculas gelatinizadas, dando origem a frações cristalinas no produto extrusado. Estas mudanças foram detectadas apenas quando a extrusão foi realizada usando amidos que continham a fração amilose e lípidos (Mercier et alii 1979).

O efeito da adição de monoglicérides durante o processo de extrusão nas transformações moleculares do amido e seus componentes, tem sido pouco estudado. Em particular Colona e Mercier (1983), estudando a estrutura molecular do amido de mandioca extrusado com e sem lípidos, verificaram que os componentes do amido sofreram uma degradação molecular, a qual diminuiu com a adição de lípidos, sugerindo que os mesmos possam atuar como lubrificantes no processo de extrusão.

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da adição de monoglicérides durante o processo de extrusão do amido de milho desengordurado. Para alcançar este objetivo foram estudados:

O efeito das variáveis operacionais de extrusão nas propriedades tecnológicas do amido de milho.

O efeito da adição de monoglicérides, ao amido de milho, antes da extrusão, nas propriedades funcionais do produto final e nas transformações moleculares das frações amilose e amilopectina do amido.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A. - PRODUÇÃO E CONSUMO DO AMIDO

O amido constitui a principal fonte de carboidratos consumidos diariamente pelo homem, sendo responsável diretamente pelas características físico-químicas e sensoriais (estrutura, textura e consistência) dos alimentos (Pomeranz, 1985; Rogols, 1986).

A produção anual de amido de milho e derivados nos E.E.U.U. no período de 1985/1986 foi de 2,1 milhões de t (May,1987). Nos E.E.U.U. o consumo anual de amido de milho, nos anos de 1968 a 1974, foi estimado em 0,862 kg per-capita. Neste período 29% do amido consumido foi usado na indústria de alimentos na forma modificada, enquanto que nos anos 80 foi estimado que o amido consumido pela industria de alimentos na forma modificada representou cerca de 42% do total produzido (Rogols, 1986).

No Brasil, as principais fontes de amido são o milho e a mandioca. O amido de milho é produzido em maior escala industrial que o de mandioca, sendo utilizado nos mais diversos setores industriais. Os maiores consumidores deste amido são as indústrias de alimentos, metalúrgia, mineração, construção, têxtil, papel, cosméticos, etc.

O emprego de amidos modificados em nosso país é recente e restrito aos amidos de milho pré-gelatinizados ou modificados por ácidos (Ciacco e Cruz,1982).

B. - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO

1.-Gelatinização.

Os grânulos de amido no seu estado natural possuem uma limitada capacidade de absorver água fria e são resistentes ao ataque de enzimas amilolíticas (Knight,1969 e Leach,1965). Estas características são decorrentes do arranjo das moléculas de amilose e amilopectina no grânulo de amido, que formam estruturas cristalinas, interligadas entre si por zonas amorfas através de pontes de hidrogênio (Collison,1968). Quando uma suspensão de amido é submetida à ação de calor ou de reagentes químicos apropriados ocorre o enfraquecimento da rede micelar dentro do grânulo, seguida da ruptura das ligações de hidrogênio que mantém esta estrutura, permitindo uma hidratação e entumescimento irreversível do grânulo de amido. Este fenómeno é denominado de gelatinização (Schoch e Elder, 1955; Smith, 1964; Leach, 1965; Collison,1968)

Trabalhos experimentais (Sair, 1967; Cinquetti,1972) mostraram que o grânulo de amido, quando submetido a ação de umidade e calor na forma de vapor, sofre mudanças profundas em suas propriedades, tornando-se solúvel e assimilável pelo nosso organismo.

O aumento da viscosidade da dispersão de amido, com o entumescimento e/ou a perda da birrefringência, tem sido utilizado para avaliar a extensão da gelatinização (Pomeranz, 1985).

Leach (1965), ao estudar as variações na viscosidade de dispersões de amido durante a gelatinização, mostrou que os amidos de cereais exibem dois estágios de entumescimento. Estes estágios indicam a presença de dois níveis de forças internas que mantêm o grânulo e que correspondem a áreas cristalinas, de alto grau de associação, e a áreas amorfas.

Sullivan e Johnson (1964) e Leach (1965) observaram que a perda de birrefringência de grânulos de amido durante a gelatinização não é instantânea; e que os grânulos em uma amostra não são gelatinizados a uma mesma temperatura, mas em uma faixa de variação de 8 a 10 °C.

Além das características intrínsecas do grânulo, influenciam também na gelatinização do amido fatores como: a concentração da suspensão, o pH do meio, e a presença de lipídeos, proteínas, açúcares, ácidos e sais (Anker e Gøddes, 1949; Bechtel, 1947; Freeman e Verr, 1972; Mattheus et alii, 1970).

2. - Retrogradação

Durante a gelatinização, ocorre o entumescimento do grânulo de amido e a solubilização de uma parte dos seus componentes moleculares. Pode-se considerar que uma dispersão de amido, após ser submetida a altas temperaturas, apresenta grânulos entumescidos dispersos e uma solução de moléculas de amilose e amilopectina. Este sistema não é estável, pois apresenta uma tendência à retrogradação quando a pasta é resfriada. Collison (1968) considera que a retrogradação é

basicamente uma cristalização decorrente do agrupamento das partes lineares das moléculas do amido, através da formação de pontes de hidrogênio, resultando na formação de precipitados e geis pouco solúveis (Collison, 1968).

Leach (1965) estabeleceu que o aumento da viscosidade durante o resfriamento, refletia a tendência do amido a retrogradar e considerou que a retrogradação era influenciada pela concentração de amilose, comprimento das moléculas de amilose e estado de dispersão das cadeias lineares.

Além destes fatores, a retrogradação do amido é afetada pela composição da suspensão. Assim, os açúcares aceleram a taxa de firmeza do amido (Campbell e Briand, 1957; Bean e Osman, 1959; Maxwell e Zobel, 1978) e os lípidos retardam o fenômeno de retrogradação (Edelman e Cathcart, 1949; Coppock et alii, 1954; Knightly, 1977). As mudanças que ocorrem durante a retrogradação são de considerável importância no uso industrial do amido. As primeiras indicações da retrogradação são o aumento na resistência do amido à hidrólise amilolítica, o progressivo aumento da firmeza do gel, a diminuição da transmissão de luz nas soluções e a perda de habilidade para formação de complexos azuis com iodo (Collison, 1968).

C. - COMPLEXAÇÃO DO AMIDO COM LÍPIDES

No estado cristalino, a molécula de amilose apresenta-se na forma helicoidal, e devido a conformação das unidades de glicose, o seu interior tem carácter hidrofóbico (Zobel, 1964;

Carlson et alii, 1979). Em soluções aquosas diluídas, as moléculas de amilose se apresentam como segmentos distendidos, com as hélices muito afastadas umas das outras, não permitindo a existência de pontes de hidrogênio entre os ciclos subsequentes da hélice. Quando ácidos graxos ou álcoois de alto peso molecular são adicionados a soluções diluídas de amilose, ocorre a formação de complexos insolúveis. Nestes complexos, a parte hidrofóbica do composto orgânico está inserida no interior da hélice (French, 1975).

Estudos através de raios X mostraram que a amilose forma complexos helicoidais com ácidos graxos, similares aos formados com iodo (Rundle e French, 1943). As estruturas da amilose e dos complexos V-amilose com N-butanol (Rundle e Edwards, 1943), e ácidos graxos (Takeo et alii, 1973) têm sido extensivamente estudadas por raios X. Osman et alii (1981), observaram através de raios X que os triglicerídeos do óleo de soja não formam complexos com a amilose e que a maior efetividade na complexação é obtida com monoglicerídeos com maior proporção de cadeias lineares.

A tendência à formação destes complexos com amilose depende principalmente do peso molecular e da estrutura do ácido graxo (Ciacco e Cruz, 1982).

De acordo com os dados da literatura, a formação dos complexos depende do estado físico dos lípides adicionados (Larsson, 1980), do tipo de lípide (Krog, 1971) e das condições de gelatinização (Larsson, 1980).

Wren (1968) estudou a importância do estado físico dos emulsificantes na retrogradação e verificou que, na maioria dos

casos, os monoglicérides na forma α -cristalina, foram mais efetivos na complexação com amido e, conseqüentemente, na inibição da retrogradação em pão. Resultados semelhantes a estes foram obtidos em bolos (Wootton et alii, 1967). Entretanto, Larsson (1968) observou que no estado líquido cristalino obtido com o aumento de temperatura, os monoglicérides têm maior habilidade para a formação de complexos com amilose que no estado β -cristalino.

Krog e Nybojensen (1970), estudaram a influência do estado físico dos monoglicérides na complexação com amido e observaram que os efeitos dos monoglicérides na retrogradação do pão branco alemão diferiram muito, estando relacionados com a habilidade de formar complexos insolúveis com a amilose. A formação destes complexos, por outro lado, foi dependente da hidratação dos monoglicérides antes de serem usados e da forma cristalina. De modo semelhante aos resultados obtidos por Wren (1968), estes autores verificaram que na forma α os monoglicérides apresentaram um alto índice de complexação com a amilose e, conseqüentemente, foram mais efetivos na inibição da retrogradação do pão.

Longley e Miller (1971) verificaram que a complexação do amido com monoglicérides depende da concentração em lípidos e do número de carbonos na cadeia do ácido. A complexação só pode ocorrer com compostos contendo mais de 12 átomos de carbono. Estes autores sugeriram também que a complexação poderia ocorrer dentro ou fora (com a amilose lixiviada) do grânulo de amido, dependendo do momento da adição dos lípidos.

Estudos conduzidos por Van LonKhuyzen e Blankestijn et

alii, (1976) mostraram que a complexação do amido com lípidos depende do momento da adição dos lípidos e da temperatura da suspensão de amido.

Takeo et alii (1973) verificaram que cada volta da hélice de amilose complexada no estado úmido ou seco têm de 6 a 7 unidades de glicose (6₁-hélice e 7₁-hélice de amilose) e que a conformação do complexo depende do comprimento das cadeias lineares das moléculas de amilose e das moléculas do ácido graxo. A conformação cristalina ortorrômbica foi proposta para os complexos úmidos (7₁-hélice).

Legendijk e Pennings (1970) e Biliaderis et alii (1986) mostraram que a amilopectina forma complexos com os lípidos. Segundo Biliaderis et alii (1986) o tamanho médio das cadeias laterais da amilopectina de 20 a 26 unidades de glicose possibilita a formação de três voltas da hélice, cada qual contendo seis unidades de glicose, as quais, segundo French (1984), possibilitam a formação dos complexos. De acordo com alguns autores a formação destes complexos provoca enrijecimento e compactação da hélice, alterando o comportamento dos componentes do grânulo de amido em solução aquosa (Osman et alii, 1961); Zobel, 1964; Krog, 1977; Mercier et alii, 1980).

1. -EFEITO DA COMPLEXAÇÃO NA GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

A interação de lípidos com o grânulo de amido provoca alterações nas propriedades do amido. Foi observado que amido de batata gelatinizado, na presença de ácidos graxos ou monoglicerídeos, apresenta menor grau de entumescimento dos

grânulos (Yasumatsu e Moritaka, 1984; Eliasson et alii, 1981). Resultados semelhantes foram encontrados na gelatinização de amido de trigo em presença de surfactantes ou emulsificantes (Ghiasi et alii, 1982).

Este fenômeno foi também observado por Belderok e Schafer (1975), que na presença de lecitina, encontraram grânulos de amido intactos e sem entumescimento no miolo do pão.

De acordo com Lindquist (1979) a complexação da amilose com lípidos reduz o grau de entumescimento e altera tanto a viscosidade da suspensão do amido como suas propriedades térmicas, segundo estudo utilizando-se o calorímetro diferencial de varredura (DSC). Resultados semelhantes foram também obtidos por Eliason et alii (1981), após extração dos lípidos dos grânulos de amido e dos lípidos complexados com a amilose. A interação entre lípidos e amilose foi comprovada por Bulpin et alii (1982), através de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Segundo Donovan e Mapes (1980) e Kugimiya et alii (1980) as maiores temperaturas de gelatinização dos amidos de cereais, quando comparadas com as de raízes e tubérculos, são decorrentes da complexação dos lípidos residuais, presentes em maiores concentrações nos amidos de cereais, com amilose.

Segundo Van Lonkhuysen e Blankestijn (1976), o decréscimo do entumescimento do grânulo de amido, na presença de lípidos, pode ser explicado pela formação de microcristais de lípidos na superfície do grânulo, impedindo a penetração de água, pela formação de complexos insolúveis resultantes da complexação da amilose parcialmente lixiviada durante a

gelatinização na superfície do grânulo e pela formação de complexos entre lípides e amilose e/ ou amilopectina no interior do grânulo, ou ainda pela combinação entre as três razões acima descritas. Trabalhando com triglicerídeos, Germani et alii (1983) concluíram que a redução da capacidade de absorção de água do grânulo foi decorrente do envolvimento de camadas de lípides sobre o grânulo de amido. Recentemente, Eliasson (1985) mostrou que a adição de emulsificantes afeta principalmente o transporte de água dentro do grânulo de amido, devido a formação de complexos com a amilose. Segundo este autor os complexos formados na superfície dos grânulos de amido resultam em um filme insolúvel, que retarda o transporte de água para o interior dos grânulos e, conseqüentemente, provoca um decréscimo do entumescimento.

O retardamento da hidratação do grânulo de amido, através da complexação com lípides, tem sido aplicado para melhorar a textura de géis, evitar a formação de grumos na rehidratação de farinhas pregelatinizadas ou para reduzir as características de pegajosidade do arroz ou macarrão (Krog, 1977; Carlson et alii, 1979). A interação entre lípides e grânulo de amido também ocorre em dispersões a frio. Nestas circunstâncias o lípide recobre o grânulo de amido e modifica seu comportamento de dilatante para plástico (Osman et alii, 1961; Zobel, 1964; Krog, 1977).

2. - EFEITO DA COMPLEXAÇÃO NA RETROGRADAÇÃO DO AMIDO

Em pesquisas realizadas com amido de milho foi observado, através de microscopia ótica, que as partículas formadas durante a retrogradação, a altas temperaturas, foram similares em tamanho, mas não na forma, às dos grânulos do amido original (Davies et alii, 1980). Os grânulos do amido retrogradado também exibiram propriedades de birrefringência quando observadas sob luz polarizada, sugerindo que estas partículas são compostas de material cristalino e amorfo (Davies et alii, 1980; Stute e Konieczny-Janda, 1983; Anderson et alii, 1970).

De acordo com Bechtel (1951), a semelhança entre o grânulo de amido retrogradado e o "in natura" foi decorrente da manutenção da integridade do grânulo durante a gelatinização. Ao se resfriar, após a gelatinização os componentes do grânulo retrogradavam em seu interior, formando partículas cristalinas. Esta teoria foi denominada de "balão colapsado" e não previa a lixiviação dos componentes do amido para o meio.

Davies et alii (1980) observaram que as partículas formadas durante a retrogradação cresciam a partir de pequenos núcleos e aumentavam no sentido radial, com o tempo. A exposição destas partículas à difração de raios X mostrou que os cristais formados tinham o padrão V, característico de complexos entre amilose e iodo (Zobel, 1964) ou amilose e ácidos graxos (Mikus et alii, 1946 e Takeo et alii, 1973). Estes resultados levaram Davies et alii (1980) a postular que os cristais formados durante a retrogradação do amido, a alta temperatura, eram complexos de amilose e ácidos graxos naturais do amido. A

formação destes complexos a alta temperatura poderia ser explicada pela necessidade de temperaturas elevadas para romper a estrutura do grânulo e, conseqüentemente, solubilizar a amilose no grânulo e pela maior mobilidade da fração linear a altas temperaturas permitindo a formação da hélice em torno do ácido graxo. Além disso, em hélices preformadas, a cristalização em grandes esferocristais ocorre em temperaturas de cristalização apropriadas (75-90°C).

Davies et alii (1980) mostraram também que a estabilidade do complexo dependia do tamanho da cadeia dos ácidos graxos. Assim, complexos entre amilose e ácidos graxos com doze carbonos foram dissociados a 85°C, enquanto que os formados por ácidos graxos com 18 ou mais carbonos foram estáveis a 95°C, se dissociando a temperatura de 120°C.

Biliaderis et alii (1986) também observaram, através de calorimetria diferencial de varredura, a existência de complexos amilose-lípides na retrogradação de amido de arroz normal. Foi constatado que os termogramas de amido de arroz desengordurado não apresentaram os picos que caracterizam os complexos amilose-lípides. Através das entalpias de gelatinização dos amidos de arroz desengordurado ou não, foi encontrado que as entalpias de fusão para estes amidos eram de 1,4 j/g e de 1,3 j/g, respectivamente. Esta observação sugere que, durante a gelatinização, os lípides complexantes induzem a formação de hélices nas cadeias de amilose e, conseqüentemente, ocorre a cristalização destes complexos.

Recentemente Matsunaga e Kainuma (1986) estudaram a retrogradação do amido de milho desengordurado na presença de

álcool N-Butílico ou de éster de sacarose e ácido graxo (SFE) e propuseram outra teoria para a retrogradação. A retrogradação do amido desengordurado ocorreria em três zonas: A, B e C. A zona A seria formada principalmente de amilopectina retrogradada, combinada com moléculas de amilose. A zona B, formada por uma estrutura ligeiramente retrogradada de amilopectina, estaria bem hidratada e relativamente bem dispersa e poderia ser considerada como a zona de transição da gelatinização para a retrogradação. A zona C seria formada, principalmente, por moléculas retrogradadas de amilose que se encontrariam na forma pregueada. Esta zona (C) é hidrolizada por ácido, porém, fortemente resistente a ação enzimática.

Na presença de SFE, estes formariam complexos com a parte linear da amilopectina nas zonas A e B, resultando em hélices dúplas, fortemente resistentes à hidrólise ácida, mas facilmente hidrolisadas por enzimas. Por outro lado, o complexo helicoidal formado com amilose parece prevenir a retrogradação do amido, pela mudança estereoquímica das moléculas de amilose. Na ausência de agentes complexantes, a amilose formaria facilmente pregas que seriam o núcleo da retrogradação.

Trabalhos conduzidos por Batres e White (1988), mostraram, também, que a amilopectina complexa com monoglicerídeos e que esta complexação depende do tipo do ácido graxo. A extensão desta complexação aumenta com a diminuição da cadeia do ácido graxo.

D. EFEITOS DO PROCESSO DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO

O efeito das variáveis do processo de extrusão nas características físico-químicas dos produtos extrusados tem sido extensamente estudados nos últimos anos. Os primeiros estudos (Anderson et alii, 1969a e b, 1970, 1971; Conway 1971a, 1971b; Conway e Anderson, 1973), foram feitos com o objetivo de produzir produtos alimentícios específicos. Trabalhos posteriores com extrusores de duplo parafuso, (Charbonniere et alii, 1973; Mercier 1977; Mercier e Feillet 1975, Mercier et alii 1980; Harper, 1981; Linko et alii, 1981) tiveram como objetivo investigar o efeito de algumas variáveis da extrusão nas propriedades físico-químicas do amido extrusado.

Owusu-Ansah et alii (1983) observaram que a temperatura de extrusão, a umidade da alimentação e a velocidade do parafuso, foram as três variáveis que afetaram significativamente as mudanças físico-químicas do amido de milho extrusado. Através de microscópio eletrônico de varredura foi mostrado que os grânulos de amido extrusado a 150°C são parcialmente gelatinizados e podem formar paredes compostas com celulose e proteínas celulares durante a extrusão (Mercier e Feillet, 1975; Mercier, 1977; Mercier et alii, 1979). Através da difração de raios X foi possível observar que a estrutura cristalina nativa foi parcial ou completamente destruída (Charbonniere et alii, 1973; Mercier et al, 1979; Owusu-Ansah et alii, 1983).

Dados da literatura mostram também que a extrusão provoca

alterações em várias propriedades funcionais como a solubilidade em água, a capacidade de absorção de água e a viscosidade intrínseca, de amidos extrusados de sorgo (Conway et alii, 1968, 1971a,b; Anderson et alii, 1969a, b, 1970), de batata (Mercier, 1977), de arroz (Mottern et alii, 1969; Hennesey et alii, 1971), de trigo e de milho (Mercier e Feillet, 1975; Olkku, 1980). De acordo com estes autores estas alterações dependem da relação amilose/amilopectina e dos parâmetros de extrusão, tais como a umidade da matéria prima, a temperatura de extrusão e a velocidade e geometria do parafuso do extrusor. Assim, a solubilidade do amido em água aumenta com a elevação da temperatura de extrusão e do teor de umidade, e com a redução da velocidade do parafuso, para altos teores de umidade. O efeito da velocidade do parafuso, por outro lado, é pequeno ou nulo para baixos teores de umidade (Mercier et alii, 1980; Chiang e Johnson, 1977b).

1. EFEITO DA EXTRUSÃO NA ESTRUTURA MOLECULAR DO AMIDO

Vários pesquisadores, Lorenz e Johnson (1972); Moore (1973); Chiang e Johnson (1977b); Linko et alii (1980), sugeriram que as moléculas de amilose e amilopectina do amido podem ser quebradas em pequenas macromoléculas durante o processo de extrusão. Entretanto, a formação de oligossacarídeos lineares foi observado somente no cozimento por extrusão do amido de batata (Mercier, 1977).

Owusu-Ansah et alii (1983) observaram na fração solúvel

em água do amido de milho extrusado, a presença de maltose e outros carboidratos de menor peso molecular. Trabalhos realizados por Chiang e Johnson (1977b), mostraram que as ligações glicosídicas α 2-1 da sacarose e rafinose e as ligações α 1-4 de malto-oligosacarídeos e amido, foram quebradas quando farinhas de trigo foram extrusadas. O exame da fração solúvel em água dos produtos extrusados, separada por ultracentrifugação, mostrou que estes eram mais rapidamente atacados por α -amilase, provavelmente por terem sido parcialmente hidrolisados durante o processo de extrusão (Owusu-Ansah et alii, 1982b). Estes resultados mostram, ainda, que embora uma hidrólise mais intensa não possa predominar em amidos de cereais extrusados, condições específicas de processamento de extrusão podem resultar em tais produtos finais.

A presença de frutose, maltose, glucose, melibiose e arabinose, também tem sido detectada em amido de milho e farinha de trigo extrusadas (Mercier e Feillet, 1975). Entretanto, a estrutura química primária do amido é preservada durante a extrusão, pois o monômero glucose é completamente recuperado depois da ação da amiloglicosidase (Mercier e Feillet, 1975; Mercier, 1977; Mercier et alii, 1979).

Davidson et alii (1984), verificaram que as viscosidades intrínsecas da amilose e amilopectina fracionadas e a do amido decrescem significativamente depois do cozimento por extrusão, sendo o decréscimo na viscosidade intrínseca da amilose mais pronunciado que o da amilopectina. A estrutura linear em contraposição à ramificada da amilopectina poderia explicar estes resultados (Colona e Mercier, 1983; Davidson et alii,

1984). Nos estudos de Davidson et alii (1984), verificou-se que a extensão da degradação macromolecular foi função dos parâmetros de extrusão, temperatura, umidade e rotação da rosca, usando-se um extrusor de rosca única Brabender. O número de ligações quebradas na fração de mais alto peso molecular aumentou com o aumento da temperatura e com o decréscimo do nível de umidade inicial.

Além da viscosidade intrínseca, a degradação dos componentes do amido durante o processo de extrusão foi comprovada, por cromatografia de permeação em gel no produto extrusado. Ambos métodos, viscométricos e cromatográficos, mostraram que a amilose e a amilopectina são degradadas durante a extrusão em compostos de menor peso molecular (Davidson et alii, 1984). Estes resultados foram analisados também (Banks et alii 1969), através da intensidade de cor azul/ou índice colorimétrico, resultante da complexação da amilose com o iodo.

Comparações entre os produtos formados pela desramificação da amilopectina com pululonase e aqueles resultantes do processo de extrusão levaram Davidson et alii (1984), a postular que os pontos de ramificação da amilopectina são mais suscetíveis à hidrólise.

2. EFEITO DE LÍPIDES NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DURANTE A EXTRUSÃO

A complexação entre a amilose e um lípide é geralmente obtida pela adição do agente complexante à uma solução aquecida

de amido em água. Baseado neste método de preparação Takeo et alii (1973) demonstraram, por difração de raios X, que a complexação da amilose com vários ácidos graxos produzia compostos com diferentes conformações, dependendo do comprimento da cadeia linear das moléculas do ácido graxo. Através da difratometria de raios X foi possível observar que a conformação cristalina ocorria apenas com amidos que continham amilose e lípides naturais (Charbonniere et alii, 1973; Mercier et alii 1979, 1980). Esta conformação cristalina foi observada em amido de milho normal, mas não ocorreu em amidos de raízes e tubérculos, os quais possuem baixo teor de lípides, da ordem de 0,1%. Por outro lado, a extrusão de amido de batata, com adição de ácido oléico, provocou a formação de uma estrutura cristalina, a qual não foi detectada no amido de milho ceroso extrusado nas mesmas condições. Resultados semelhantes foram observados por Cervone e Harper (1978) e Malkki et alii (1984).

De acordo com Mercier et alii (1980) é requerida uma quantidade mínima de ácido oleico de 0,29%, para a formação de complexos com o amido de mandioca, no processo de extrusão. A adição de 2% de ácidos graxos durante a extrusão propiciou a formação de estruturas organizadas que apresentaram as duas conformações Eh e Vh superpostas no produto com umidade menor que 20%. No caso de condicionamento para 30% de umidade a estrutura organizada Eh foi transformada para a estrutura estável da amilose Vh (Mercier et alii, 1980). Estes resultados também foram obtidos com amidos modificados quimicamente.

Segundo Malkki et alii (1984), a complexação de amido com ácidos graxos ou monoglicerídeos durante o processo de extrusão

provoca um decréscimo na fração solúvel em água do produto extrusado de 90 para menos que 25%. Essa redução foi também observada com o aumento do teor de insaturação do ácido graxo.

Estudos conduzidos por Mercier et alii (1980), através da complexação com iodo, mostraram a presença de amilopectina na fração solúvel em água. Este resultado explicaria a maior estabilidade desta fração quando conservada a baixas temperaturas. Entretanto, dependendo do comprimento da cadeia e do número de insaturações do ácido graxo, o material retrogradado decresce e é estável a sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento a -20°C .

A complexação com lípides durante a extrusão provoca uma diminuição da amilose na fração solúvel, pela formação de complexos insolúveis, semelhantes aqueles formados durante a precipitação seletiva da amilose por tymol e n-butanol. Cervone e Harper (1978), observaram que a extrusão, na presença de gliceril monoestearato ou ácido esteárico, provocou um decréscimo na solubilização do amido extrusado de aproximadamente 40%, indicando que o grupo estearil está envolvido na formação do complexo. Foi observado, também, que o amido extrusado na presença de glicerol não apresentou a estrutura V-amilose indicando o impedimento estérico para a penetração deste composto na hélice da amilose.

Mercier et alii (1980), mostraram que a extrusão do amido de mandioca na presença de óleos de côco, soja, palma, amendoim, girassol, lecitina e de manteiga resultou em produtos com difratogramas de raios X típicos de uma estrutura amorfa. Estes resultados confirmaram a não complexação dos lípides de cadeias

maiores, superiores ao espaço interno da hélice de amilose.

Cervone e Harper (1978), verificaram que o amido de milho extrusado com estearoil-2-lactilato de sódio produziu uma pasta com maior viscosidade que aquela formada pelo amido de milho extrusado na ausência do surfactante. Entretanto, Malkki et alii (1984), observaram que a adição de monoglicerídeos durante a extrusão de 83% farinha de trigo, 15% de açúcar e 2% de sal diminuiu a viscosidade da mistura. Embora altas concentrações de monoglicerídeos resultem na preponderância do efeito lubrificante e do retardamento da gelatinização, o efeito complexante é ainda claramente detectado. Malkki et alii (1984), também observaram, através de exames microscópicos, que a adição de 1,5 a 3,0% de um monoglicerídeo (Dimodam) durante a extrusão, mantém os grânulos de amido intactos após a extrusão e, portanto, mantendo sua birrefringência. Além disso, a absorção de água do produto extrusado diminuiu em função do conteúdo de monoglicerídeos adicionados, sendo ainda menor a baixas temperaturas de extrusão, porém bem superior a das amostras não extrusadas.

Colona e Mercier (1983) mostraram que a degradação macromolecular durante a extrusão dependia dos parâmetros operacionais, como a temperatura e a velocidade do parafuso. No entanto, esta modificação foi menos intensa na presença de lípidos, sugerindo que os mesmos atuam como lubrificantes no processo de extrusão.

Larsson e Mieziš (1979) reportaram que os complexos amilose-lípidos formados durante a extrusão de amido de milho são resistentes a ação da α -amilase. Resultados semelhantes

foram obtidos por Mercier et alii (1980) e Holm et alii (1983).

Foram realizados estudos sobre o efeito das variáveis operacionais do processo de extrusão na formação de complexos de amido com ácidos graxos e monoglicerídeos e outros lípides. Porém poucas pesquisas mostraram as mudanças na estrutura molecular dos componentes do amido, por efeito da complexação. Desta forma, o presente trabalho pretende ampliar este conhecimento e verificar a correlação existente entre essas mudanças e as propriedades tecnológicas do amido de milho extrusado na presença de monoglicerídeos.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

A. MATERIAIS

1. MATERIA PRIMA

Foi usado amido de milho comercial doado pela Indústria Refinações de Milho Brasil.

2. REAGENTES

As determinações químicas foram realizadas usando-se reagentes com pureza analítica.

Para os ensaios de complexação do amido de milho com monoglicerídeos foi utilizado gliceril monoestearato 95% (Dimodan PV, GRINSTED). A determinação do índice de complexação foi feita usando amilose pura (Art 4561 da MERCK - DARMSTADT).

A cromatografia de permeação em gel foi feita utilizando-se Sepharose CL-2B da PHARMACIA FINE CHEMICALS, UPPSALA, SWEDEN.

3. EQUIPAMENTOS

Além dos aparelhos e equipamentos comuns de laboratório foram também utilizados:

- Extrator de gorduras de planta piloto tipo soxhlet, marca Soc. FABBE Ltda., Mod. 121.
- Centrífuga WALITA, Modelo HL 3234.
- Estufa com circulação forçada de ar, marca FANEN, modelo 320/2 e 330.
- Extrator de gordura de laboratório "Soxhlet".
- Misturador "Do-Corder", marca BRABENDER, modelo GNF 1014/2.
- Extrusor de parafuso simples, marca BRABENDER, modelo GNF 1014/2 com alimentador vertical.
- Moinho de facas, marca RENARD, Mod. MFC-180-71-01.
- Moinho de rolos marca Quadrumatic Senior BRABENDER.
- Agitador oscilatório, marca BRABENDER.
- Centrífuga automática refrigerada, marca FANEN, modelo FR 22.
- Centrífuga automática refrigerada, marca SORVALL: RC2-B.
- Cromatógrafo a gas PERKIN-ELMER Dual Fid Sigma 3B.
- Viscosímetro de "Oswald", marca CANNON 50V 94.
- Espectrofotômetro COLEMAN Junior III.
- Espectrofotômetro MICRONAL, modelo B 382.
- Espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo Lambda 3.
- Instron, modelo 1132.
- Conjunto vibratório para análise granulométrica "PRODUTEST".
- Difratorômetro de raios X, marca PHILIPS, modelo PW 1140.
- Sistema computacional da UNICAMP (VAX/VMS).
- Conjunto de cromatografia de permeação em gel marca L.K.B. composta de: Bomba peristáltica L.K.B. 2132.
Espectrofotômetro UVICORDS L.K.B. Bromma 2138.
Impressora de gráficos L.K.B. Bromma 2210.

B. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1. EXTRAÇÃO DE LÍPIDES DO AMIDO

Os lípidos do amido de milho foram extraídos em 5 lotes de 2 Kg cada. Em cada extração, os 2 Kg de amido foram acondicionados dentro de papel filtro e colocados no extrator. Foi usado como solvente uma mistura de metanol-água (85/15: v/v) em ebulição. A extração foi realizada durante 72 h, quando amido foi retirado e lavado com metanol fresco para remover lípidos residuais. A seguir foi feita a filtração do amido usando papel filtro em um funil de Buchner, seguido de uma nova lavagem com água destilada, afim de retirar o metanol residual. Finalmente foi realizada a recuperação do amido desengordurado por centrifugação e a secagem a 45°C em estufas com circulação forçada de ar.

2. EXTRUSÃO DO AMIDO

2.1. EQUIPAMENTO

A extrusão do amido foi realizada em extrusor de laboratório BRABENDER, com as seguintes características:

Alimentador, localizado na parte inicial e superior da camisa, e constituído de um cone metálico com parafuso vertical

de velocidade variável para permitir um fluxo constante de material.

Camisa com ranhuras internas apresentando três zonas distintas aquecidas por um sistema de indução elétrica. O controle da temperatura é feito através de termopares localizados nas diferentes zonas e ligados a um registrador. O aumento de temperatura provocado pelo atrito, é controlado através da circulação de água fria, na 1ª zona, e de ar comprimido na 2ª e 3ª zonas.

A rosca sem fim, única, tem 38 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro e taxa de compressão 2:1.

A matriz é circular, com diâmetro de 4 mm. A velocidade de rotação do parafuso foi mantida constante a 120 rpm.

2.2. CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Em cada experimento, amostras de 500 g de amido desengordurado foram condicionadas adicionando-se água a um nível desejado de umidade e a quantidade pré-estabelecida de monoglicerídeos (Dimodan PV). A homogenização foi realizada em um misturador fechado de alta velocidade (Do Corder - BRABENDER) a 100 rpm, durante 10 min. O amido desengordurado e condicionado foi então colocado em sacos plásticos, permanecendo estocado por 16 h a 10°C antes de ser processado.

2.3. DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.

A vazão de alimentação é uma das constantes do processo de extrusão e é função da velocidade da rosca e dos teores de umidade e monoglicerídeos da amostra. Foi verificada a relação entre estes parâmetros utilizando-se o alimentador do extrusor. Em seu interior foram colocadas aproximadamente 500 g de cada amostra de amido desengordurado condicionado, e para cinco velocidades da rosca, determinou-se o peso do material escoado durante 1 min. Cada experimento foi realizado em triplicata. A partir dos gráficos de velocidade do alimentador x quantidade da amostra escoada, foram determinadas as velocidades de alimentação, para cada amostra relativas a uma vazão préfixada de 50 g/min.

2.4. PROCESSAMENTO

A extrusão de cada amostra só foi iniciada quando as diferentes zonas do extrusor atingiram as temperaturas determinadas. A temperatura da primeira zona do extrusor foi fixada em 55°C para todos os experimentos, enquanto a temperatura da 2^o e 3^o zonas variou conforme as condições estabelecidas no delineamento estatístico. Em todos os experimentos a temperatura da 2^o zona foi mantida igual à da 3^o zona. Durante o processo de extrusão foi adicionado amostra no alimentador para manter o nível de amido não inferior a 40% da altura do alimentador. A coleta de amostras extrusadas foi

iniciada após a estabilização do torque do equipamento

Os produtos extrusados foram secos em estufa com circulação forçada de ar a 50°C por 8-10 h. Após a secagem o produto extrusado foi moído em um moinho de facas e a seguir triturado de modo a se obter partículas menores que 60 mesh em um moinho de rolos. Finalmente o produto seco e moído foi embalado em sacos plásticos e armazenado para posterior análise.

3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.1. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os efeitos da temperatura de extrusão, da umidade do amido desengordurado e da concentração de monoglicerídeos nas propriedades físico-químicas e funcionais do produto extrusado, foram estudados com auxílio da Metodologia de Superfície de Resposta (M.S.R.), através de um Sistema de Análise Estatístico (SAS), implementado no VAX/VMS, da Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, para 3 variáveis a 5 níveis de variação.

O número de ensaios foi estabelecido para o ajuste de um modelo de segunda ordem e o delineamento usado foi o central composto. Este deliamento consiste de 2^k fatorial ou fatorial fracional (k = variáveis) aumentado por $2k$ pontos axiais. No presente caso foram usados $4k$ axiais e n_0 pontos centrais (Cochram e Cox, 1957).

As variáveis independentes foram definidas após trabalhos preliminares e seus níveis foram estabelecidos após testes

preliminares para a determinação dos níveis máximos e mínimos para cada variável. Os níveis intermediários foram codificados da seguinte forma:

$$X_1 = \frac{T - 180}{17,3208} \qquad X_2 = \frac{C - 0,7}{0,4031}$$

$$X_3 = \frac{U - 19,5}{2,0206}$$

Onde X_i são os valores de $-\sqrt{3}$, -1 , 0 , 1 , $\sqrt{3}$

T = Temperatura (°C)

C = Concentração de monoglicerídeos (% b.s.)

U = Umidade de condicionamento (% b.s.)

O Quadro 1 mostra as variáveis independentes e seus níveis usados no experimento.

As variáveis independentes foram combinadas como mostra a Quadro 2. Os 25 experimentos foram aleatorizados sendo 8 fatoriais , 12 axiais e 5 centrais. As repetições no ponto central permitiram a estimativa da variabilidade.

3.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS

De acordo com a metodologia de Superfície de Resposta (Bender et alii, 1976; Cochram e Cox, 1957; Hill e Hunter, 1966; Henika e Palmer, 1976), os dados experimentais foram utilizados para determinar os coeficientes (β_0) da equação da expansão da série de Taylor (Polinomial quadrática) e cuja expressão geral é:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \\ + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \epsilon.$$

Sendo Y_i função resposta genérica e X_1 , X_2 e X_3 , variáveis independentes. β 's são os coeficientes estimados pelo método dos mínimos quadrados e ϵ é o resíduo que mede o erro experimental, apresentando uma distribuição normal, com média de zero e variância igual a σ^2 .

A significância do modelo foi testada pela análise de variância (teste F), e a influência das variáveis foram observadas através dos gráficos de superfície de resposta.

As respostas observadas foram:

Y_1 = Expansão, (mm)

Y_2 = Força de compressão, (N)

Y_3 = Índice de absorção de água (g de gel/g de mat. seca)

Y_4 = Índice de solubilidade em água (g de solid.sol./g de mat.seca).

Y_5 = Viscosidade intrínseca (dl/g)

Y_6 = Índice de complexação (%)

QUADRO 1. VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS DE VARIAÇÃO ESTUDADAS NO PROCESSO DE COMPLEXAÇÃO POR EXTRUSÃO.

VARIÁVEIS	NÍVEIS DE VARIAÇÃO				
	$-\sqrt{3}$	- 1	0	1	$\sqrt{3}$
T	150	162,68	180	197,32	210
U	16	17,48	19,5	21,52	23
C	0	0,30	0,7	1,10	1,4

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido (% b.s.)

C = Concentração de monoglicerídeos (%)

QUADRO 2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL, CENTRAL COMPOSTO PARA
3 VARIÁVEIS COM 5 NÍVEIS.

N° EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS		
	T	U	C
01	162,68	17,48	0,3
02	162,68	17,48	1,1
03	162,68	21,52	0,3
04	162,68	21,52	1,1
05	197,32	17,48	0,3
06	197,32	17,48	1,1
07	197,32	21,52	0,3
08	197,32	21,52	1,1
09	210,00	19,50	0,7
10	180,00	23,00	0,7
11	180,00	19,50	1,4
12	150,00	19,50	0,7
13	180,00	16,00	0,7
14	180,00	19,50	0,0
15	210,00	19,50	0,7
16	180,00	23,00	0,7
17	180,00	19,50	1,4
18	150,00	19,50	0,7
19	180,00	16,00	0,7
20	180,00	19,50	0,0
21	180,00	19,50	0,7
22	180,00	19,50	0,7
23	180,00	19,50	0,7
24	180,00	19,50	0,7
25	180,00	19,50	0,7

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido (% b.s.)

C = Concentração de monoglicerídeos (%)

4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

4.1. UMIDADE

A umidade do amido foi determinada pelo método n° 45-15A, da A. A. C. C. (1969).

4.2. - PROTEÍNA

A quantidade de proteínas foi determinada pelo método KJELDAHL, A. A. C. C. n° 46-13, usando o fator 6,25 para o cálculo da proteína total (A. A. C. C., 1969).

4.3. - CINZAS

O teor de cinzas foi determinado após calcinação das amostras, a 600°C, por 4 horas, segundo o método n° 08-01, da A. A. C. C. (1969).

4.4. - FIBRAS

Para a determinação de fibras empregou-se o método de Van De Kamer e Ginkel (1952).

4.5. - LÍPIDES

A quantidade de lípidos foi determinada pelo método Colona et alii (1981), utilizando a extração contínua com uma mistura de metanol e água (85/15: v/v), em aparelho Soxhlet.

4.6. - FRACIONAMENTO DO AMIDO.

O fracionamento do amido de milho foi realizado de acordo ao método de Montgomery e Senti (1958).

5. - ANÁLISE DE MONOGLICERÍDEOS

A composição química dos monoglicerídeos presentes no produto comercial Dimodan PV da GRINSTED foi determinada por cromatografia gasosa, a partir de seus derivados metilados, segundo método de Hartman & Lago (1973), apresentando: ácido esteárico (53,12%), ácido palmítico (35,13%), ácido mirístico (4,97%), ácido oléico (1,22%) e outros ácidos graxos em pequenas quantidades, que foram considerados desprezíveis neste estudo.

6. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E FUNCIONAIS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS

6.1. EXPANSÃO

Para o cálculo do grau de expansão dos produtos extrusados foram tomadas 5 amostras de 5 cm de comprimento, representativas de cada experimento. Seguidamente foram realizadas medidas do diâmetro externo destas amostras e calculou-se o grau de expansão pela seguinte relação:

$$\text{GRAU DE EXPANSÃO} = \frac{\text{DIÂMETRO MÉDIO DO PRODUTO}}{\text{DIÂMETRO INTERNO DA MATRIZ}}$$

6.2. FORÇA DE COMPRESSÃO

Para a determinação da força de compressão dos produtos extrusados foi utilizado o Instron, modelo 1132 com célula de compressão de 36 mm de diâmetro e carga de compressão de 50 Kg e velocidade de papel de 20 cm/min. As amostras cilíndricas de aproximadamente 50 mm de comprimento, foram colocadas horizontalmente sob a célula do aparelho e comprimidas até cerca de 80% do seu diâmetro (Faubion et alii, 1982). As forças foram registrados graficamente e expressas em Newton (N).

6.3. ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (I. A. A.)

O índice de absorção em água foi determinado pelo método descrito por Linko et alii, (1980). Uma amostra de 1 g (b.s.) de amido extrusado moído, foi adicionada a 30 ml de água destilada, a 30°C. Esta mistura foi preparada em um tubo de centrifuga de 50 ml, previamente pesado. A adição do amido foi feita lentamente e sob agitação, para se evitar a formação de grumos. Esta suspensão foi mantida a 30°C, por 30 min, com agitação intermitente e a seguir centrifugada a 3000 x g, por 10min. O gel que decantou no fundo do tubo foi pesado após separação cuidadosa do sobrenadante. O IAA foi calculado da relação entre o peso do gel e o da amostra seca.

$$I. A. A. = \frac{\text{MASSA DO GEL}}{\text{MASSA DA AMOSTRA}}$$

6.4. ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (I. S. A.)

Foi utilizado o método de Linko et alii, (1980) para determinação do ISA. O sobrenadante obtido no teste de IAA após ser colocado em placa de petri foi seco em estufa a 105°C até peso constante. O cálculo do ISA foi feito pela relação:

$$I. S. A. = \frac{\text{MASSA DO RESÍDUO DA EVAPORAÇÃO}}{\text{MASSA DA AMOSTRA}}$$

6.5. VISCOSIDADE INTRÍNSICA (VIS)

Foi usado o método de Leach (1963) modificado, no qual 1 g (b.s.) de amido extrusado e moído, foi suspenso em água em ebulição por 30 min. À suspensão resfriada foi adicionado 20 ml de solução NaOH 5N seguida da diluição com água a 100 ml. Desta forma a concentração final foi de 1% de amido em solução NaOH 1N. A partir da suspensão original foram preparadas suspensões nas concentrações de 0,1 a 0,4 g/100ml das amostras as quais foram medidas os tempos de fluxo de cada amostra. A viscosidade intrínscica de cada amostra foi obtida extrapolando-se para concentração zero, a curva obtida plotando-se a viscosidade reduzida versus a concentração.

6.7. ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO (ICOM)

Para a determinação do índice de complexação do amido com monoglicérides foi utilizado o método de Krog e Nibojensen, (1970), modificado por Hoover e Hadziyev (1981) com algumas modificações. Em cada uma destas amostras foi determinado o conteúdo de amilose residual medindo-se a cor azul formada pelo complexo amilose-iodo no espectrofotometro a 680 nm. O índice de complexação do complexo é definido como segue:

$$\text{ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO} = \frac{\text{ABS. DO CONTROLE} - \text{ABS. DA AMOSTRA}}{\text{ABS. DO CONTROLE}} * 100$$

Sendo Abs. do controle aquela obtida com amido desengordurado extrusado sem monoglicérides.

7. FRACIONAMENTO DAS PARTES SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS EM ÁGUA

O método empregado por Mercier e Feillet, (1975) foi utilizado para o fracionamento do amido em partes solúveis e insolúveis em água, com sucessivas lavagens do sobrenadante em água destilada.

8. CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL

A cromatografia de permeação em gel foi realizada com o produto extrusado e com as frações solúveis e insolúveis em água obtidos deste produto.

A cromatografia de permeação em gel foi realizada em uma coluna de 60 * 1,6 cm, com uma camada de Sepharose CL-2B de 45,5 cm de altura. A eluição foi feita com KOH 0,1N, a temperatura ambiente, no sentido descendente e sob pressão de modo a permitir uma vazão de 7,02 ml/cm²h. Durante o experimento não foram observadas variações na camada do gel.

Amostras dos produtos estrusados de aproximadamente 10 mg foram dissólvidas em 1 ml de KOH 1N a 4°C por 30 min. Após completa solubilização estas soluções foram diluídas com 9 ml de água destilada de modo a se obter uma concentração final de extrusado de 1 mg/ml. Aliquotas de 1,5 ml foram, a seguir,

injetadas na coluna e a operação iniciada. Frações de 3,53 ml do eluente foram coletadas automaticamente.

A concentração de polissacarídeos nas frações foi quantificada após reação com solução de ácido sulfúrico-fenol, segundo o método de Dubois et alii (1936).

A identificação de cada fração eluída foi feita através do coeficiente de partição (K_{av}) calculado da seguinte maneira.

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_f - V_o}$$

Onde: V_o = Volume em mL de eluição em gel da amilopectina, previamente determinado.

V_e = Volume em mL de eluição de cada fração.

V_f = Volume em mL ocupado pela camada de gel.

A caracterização de cada uma das frações foi feita através da determinação do comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}), do complexo formado pela mistura de 1 mL da amostra eluída ($\approx 200 \mu\text{g}$ de material extrusado); 2,1 mL de 0,33M KCL; 1 mL de HCL 1N e 0,21 mL de solução aquosa de iodo (0,2% de I + 2,0% de IK), levados a um pH de 4,5; segundo o procedimento de Colona et alii (1981).

A cromatografia em gel destas frações bem como a identificação e caracterização foram feitas conforme relatado para os produtos extrusados.

9. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A modificação da estrutura física das amostras extrusadas foram estudadas pelo método de difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram realizados utilizando um aparelho, modelo HZ6-4B (Fabricado pela Alemanha Oriental), com radiação de Cu linha $K\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (Monocromador de LiF).

A velocidade de varredura foi de 2° por minuto e as condições operacionais foram de 36 Kv, 20 mA, faixa de contagem foi de 1×10^4 , e velocidade do papel 30 mm/seg.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

1. Composição centesimal da matéria prima

O Quadro 3 mostra a composição centesimal do amido de milho. Os baixos teores de proteínas e cinzas e a ausência de fibras na amostra de amido de milho natural são indicativos que o amido foi submetido a intensa purificação, após sua extração.

Os teores de amilose (19,01%) e amilopectina (78,50%) foram semelhantes aos encontrados por Morrison e Milligan (1982) para amido de milho normal.

B. - ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS

Na Quadro 4 são mostrados os resultados experimentais do efeito das condições de extrusão (temperatura de extrusão, umidade inicial e concentração de monoglicerídeos) nas propriedades físico químicas e funcionais do amido desengordurado extrusado : expansão (EXP), força de compressão (FC), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), viscosidade intrínseca (VIS), e índice de complexação (ICOM).

QUADRO 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MILHO

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	AMIDO (% b. s.)	
	NATURAL	DESENGORDURADO
Umidade	10,71	9,10
Proteínas	0,57	0,39
Cinzas	0,05	0,04
Fibras	0,00	0,00
Lípides	1,23	0,60
Amido	87,47*	89,87*

*Valores obtidos por diferença.

QUADRO Nº 4 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO AMIDO DE MILHO DESENGORDURADO EXTRUSADO.

OBS	T	U	C	EXP	FC	IAA	ISA	VIS	ICOM
01	162,68	17,48	0,3	2,725	100,82	8,2229	0,3957	1,3931	11,8564
02	162,68	17,48	1,1	2,380	120,92	10,2992	0,1092	1,3031	28,6842
03	162,68	21,52	0,3	2,270	210,07	7,3514	0,3861	1,0801	9,6469
04	162,68	21,52	1,1	1,930	104,64	10,7798	0,0759	1,5134	29,6705
05	197,32	17,48	0,3	2,350	136,81	4,9349	0,6281	1,1731	6,2932
06	197,32	17,38	1,1	1,800	81,79	6,3873	0,2729	1,1919	22,8250
07	197,32	21,52	0,3	2,300	199,67	6,3983	0,5378	1,0487	15,3877
08	197,32	21,52	1,1	1,920	52,96	6,4495	0,1681	1,4289	32,2154
09	210,00	19,50	0,7	1,590	92,38	7,2263	0,3910	1,2011	22,5686
10	180,00	23,00	0,7	2,270	81,79	8,1615	0,2824	1,6103	21,8386
11	180,00	19,50	1,4	2,010	121,80	8,6197	0,0705	1,4261	29,9270
12	150,00	19,50	0,7	2,020	126,41	7,7425	0,2186	1,3228	16,4135
13	180,00	16,00	0,7	2,290	184,37	7,2491	0,3033	1,3573	20,4182
14	180,00	19,50	0,0	2,680	93,26	8,4047	0,4503	1,1760	0,0000
15	210,00	19,50	0,7	1,925	138,38	4,8045	0,5765	1,0855	17,3802
16	180,00	23,00	0,7	2,280	191,73	8,4449	0,1993	1,5355	20,4182
17	180,00	19,50	1,4	2,030	110,52	9,2038	0,0730	1,3364	34,4052
18	150,00	19,50	0,7	2,570	157,89	10,9188	0,1747	1,2919	24,6400
19	180,00	16,00	0,7	2,730	78,85	7,6025	0,3425	1,2918	15,2101
20	180,00	19,50	0,0	2,850	128,57	6,1065	0,6414	1,2439	0,0000
21	180,00	19,50	0,7	2,390	123,57	7,7426	0,2948	1,3941	20,9509
22	180,00	19,50	0,7	2,370	133,37	7,3311	0,3193	1,0055	23,6141
23	180,00	19,50	0,7	2,590	90,13	8,2233	0,2647	1,2816	19,6883
24	180,00	19,50	0,7	2,400	111,31	7,3539	0,3304	1,4067	21,4835
25	180,00	19,50	0,7	2,170	77,47	7,9244	0,2523	1,0557	22,5686

T = Temperatura de extrusão (°C)
 U = Umidade do amido na alimentação (%)
 C = Concentração de monoglicérides no amido (%)
 EXP = Expansão (Ø do produto/Ø da matriz)
 FC = Força de Compressão (N)
 IAA = índice de Absorção de Água (g gel/g m.s.)
 ISA = índice de Solubilidade em Água (g s.s./g m.s.)
 VIS = Viscosidade Intrínseca (dL/g)
 ICOM = índice de Complexação (%)

QUADRO 5. MODELOS MATEMÁTICOS RELACIONANDO AS PROPRIEDADES
TÉCNOLOGICAS ÀS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO AMIDO DE
MILHO DESENGORDURADO, EXTRUSADO.

MODELOS

$$\begin{aligned} \text{EXP} = & 2,79083633+0,07983767*T-0,637129*U-0,21034982*C-0,00042429 \\ & *T*T-0,00127332*U*U-0,03084727*C*C+0,0034835*T*U-0,0044204 \\ & *T*C+0,02707302*U*C+e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{FC} = & 316,30574239-3,59886362*T-21,64229619*U+981,38541511*C+ \\ & 0,00042429*T*T+2,2218973*U*U+13,40136366*C*C-0,21058183 \\ & *T*U-2,10017321*T*C-33,60457921*U*C+e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{IAA} = & 28,21535035-0,09357707*T-1,26144989*U+13,96755330*C \\ & -0,00016288*T*T+0,00352703*U*U+0,53981731*C*C+0,0068473 \\ & *T*U-0,07219075*T*C-0,00759592*U*C+e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ISA} = & -0,629058-0,00386096*T+0,10941088*U+0,08928564*C+0,0000582 \\ & *T*T-0,00048794*U*U+0,04256853*C*C-0,000552*T*U-0,00227158 \\ & *T*C-0,00555384*U*C+e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{VIS} = & 11,1783802-0,00839274*T-0,84249189*U-2,81306048*C-0,000028 \\ & *T*T+0,01614777*U*U+0,09210222*C*C+0,00076923*T*U+ \\ & 0,00100498*T*C+0,13686572*U*C+e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ICOM} = & 141,94752717-0,92678193*T-6,54243298*U+38,27996191*C \\ & -0,00115766*T*T-0,14868878*U*U-10,64703282*C*C+0,07041343 \\ & *T*U-0,06300339*T*C+0,54017636*U*C+e \end{aligned}$$

T = Temperatura de extrusão (°C) U = Umidade de alimentação
do amido (%) C = Concentração de monoglicerídeos no amido (%)

Os modelos matemáticos que expressam a relação entre as condições usadas no processo de extrusão do amido e as propriedades tecnológicas do extrusado foram estabelecidos através de análise estatística (SAS). O Quadro 5 mostra os coeficientes dos vários modelos matemáticos e os Quadros 6, 7, 8, 9,10 e 11 mostram as ANOVAS para cada um destes modelos.

As ANOVAS dos modelos ajustados para EXP, IAA, ISA e ICOM apresentaram coeficientes de determinação múltipla (R^2) elevados (0,8165; 0,7255; 0,9227 e 0,9506) com baixos valores de probabilidade (0,0004; 0,0057; 0,0001; e 0,0001) mostrando a adequação destes modelos aos resultados experimentais. Para FC e VIS as ANOVAS apresentaram R^2 baixos (0,4036 e 0,6578) com valores de probabilidade elevados (0,4017 e 0,0226) As análises de regressão para estas variáveis indicaram que estes modelos não foram adequados aos resultados experimentais, especialmente para FC.

A análise de resíduos dos modelos EXP, FC, IAA, ISA, VIS, e ICOM mostrou uma falta de ajuste de 0,174; 0,988; 0,678; 0,229; 0,650 e 0,328 respectivamente, apresentando probabilidades de F de 0,9665; 0,4711; 0,6499; 0,9413; 0,6687; e 0,8851 respectivamente. Estes resultados mostraram que a falta de ajuste foi não significativa para todos os modelos matemáticos ajustados aos resultados experimentais. Os gráficos representativos dos resíduos em função das condições operacionais também não indicaram nenhuma tendência para os modelos analisados (Figuras em apêndice).

QUADRO N° 6 ANOVA PARA EXPANSÃO DOS PRODUTOS
EXTRUSADOS (EXP)

MÉDIA DAS RESPOSTAS				2,2736	
R. Q. M. E.				0,1718	
R ²				0,8165	
COEFICIENTE DE VARIÇÃO				0,0756	
REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	1,4076	0,5830	15,89	0,0001
QUADRÁTICA	3	0,4338	0,1797	4,90	0,0144
INTERAÇÃO	3	0,1302	0,0539	1,47	0,2629
REGRESSÃO	9	1,9715	0,8165	7,42	0,0004
RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	0,0354	0,0071	0,174	0,9665
ERRO PURO	10	0,4076	0,0408		
TOTAL	15	0,4430	0,0295		
FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	0,8667	0,2167	7,34	0,0018
U	4	0,2692	0,0648	2,19	0,1190
C	4	0,8923	0,2231	7,55	0,0015

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicérides no amido (%)

EXP = Expansão (Ø do produto/Ø da matriz)

QUADRO N^o 7 ANOVA PARA FORÇA DE COMPRESSÃO DE PRODUTOS
EXTRUSADOS (FC)

MÉDIA DAS RESPOSTAS	121,9792
R. Q. M. E.	39,9149
R ²	0,4036
COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	0,3272

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	5861,5292	0,1463	1,23	0,3346
QUADRÁTICA	3	2287,2228	0,0571	0,48	0,7020
INTERAÇÃO	3	8025,9265	0,2003	1,68	0,2140
REGRESSÃO	9	16174,6785	0,4036	1,13	0,4017

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	7901,8181	1580,3636	0,988	0,4711
ERRO PURO	10	15996,1407	1599,6141		
TOTAL	15	23897,9587	1593,1973		

FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	4513,1600	1128,2900	0,71	0,5988
U	4	9154,6700	2288,6700	1,44	0,2703
C	4	11260,1000	2815,0300	1,77	0,1880

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicérides no amido (%)

FC = Força de compressão (N)

QUADRO Nº 8 ANOVA PARA ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA
DE PRODUTOS EXTRUSADOS (IAA)

MÉDIA DAS RESPOSTAS	7,7556
R. Q. M. E.	1,0110
R ²	0,7255
COEFICIENTE DE VARIACÃO	0,1304

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	37,7195	0,6752	12,30	0,0003
QUADRÁTICA	3	0,3499	0,0063	0,11	0,9505
INTERAÇÃO	3	2,4605	0,0440	0,80	0,5118
REGRESSÃO	9	40,5299	0,7255	4,41	0,0057

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	3,8833	0,7767	0,678	0,6499
ERRO PURO	10	11,4496	1,1450		
TOTAL	15	15,3329	1,0222		

FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	31,2630	7,8157	7,65	0,0014
U	4	1,3351	0,3338	0,33	0,8558
C	4	10,2654	2,5663	2,51	0,0858

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicerídeos no amido (%)

IAA = índice de absorção de água (g de gel/g matéria seca)

QUADRO N^o 9 ANOVA PARA ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA
DE PRODUTOS EXTRUSADOS (ISA)

MÉDIA DAS RESPOSTAS				0,3103	
R. Q. M. E.				0,0580	
R ²				0,9227	
COEFICIENTE DE VARIÇÃO				0,1868	
REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	0,5870	0,9012	58,26	0,0001
QUADRÁTICA	3	0,0088	0,0135	0,88	0,4759
INTERAÇÃO	3	0,0051	0,0079	0,51	0,6822
REGRESSÃO	9	0,6009	0,9227	19,88	0,0001
RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	0,0052	0,0010	0,229	0,9413
ERRO PURO	10	0,0452	0,0045		
TOTAL	15	0,0504	0,0034		
FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	0,1455	0,0364	10,83	0,0002
U	4	0,0167	0,0042	1,25	0,3336
C	4	0,4427	0,1107	32,95	0,0001

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicérides no amido (%)

ISA = índice de sol. em água (g de sol. solúveis/g matéria seca)

**QUADRO N^o 10 ANOVA PARA VISCOSIDADE INTRÍNSICA
DOS PRODUTOS EXTRUSADOS (VIS)**

MÉDIA DAS RESPOSTAS	1,2862
R. Q. M. E.	0,1189
R ²	0,6578
COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	0,0924

REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	0,1783	0,2878	4,21	0,0240
QUADRÁTICA	3	0,1252	0,2021	2,95	0,0664
INTERAÇÃO	3	0,1040	0,1679	2,45	0,1034
REGRESSÃO	9	0,4976	0,6578	3,20	0,0226

RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	0,0520	0,0104	0,650	0,6687
ERRO PURO	10	0,1600	0,0160		
TOTAL	15	0,2120	0,0141		

FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	0,0593	0,0148	1,05	0,4150
U	4	0,2352	0,0589	4,16	0,0183
C	4	0,1920	0,0480	3,40	0,0362

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicérides no amido (%)

VIS = Viscosidade intrínscica (dl/g)

QUADRO N° 11 ANOVA PARA ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO DOS
PRODUTOS EXTRUSADOS (ICOM)

MÉDIA DAS RESPOSTAS				19,5242	
R. Q. M. E.				2,5063	
R ²				0,9506	
COEFICIENTE DE VARIAÇÃO				0,1284	
REGRESSÃO	GL	SQ	R ²	F	P
LINEAR	3	1692,6011	0,8878	89,82	0,0001
QUADRÁTICA	3	68,1424	0,0357	3,62	0,0382
INTERAÇÃO	3	51,5993	0,0271	2,74	0,0801
REGRESSÃO	9	1812,3428	0,9506	32,06	0,0001
RESÍDUO	GL	SQ	QM	F	P
FALTA DE AJUSTE	5	13,2646	2,6529	0,328	0,8851
ERRO PURO	10	80,9611	8,0961		
TOTAL	15	94,2257	6,2817		
FATORES	GL	SQ	QM	F	P
T	4	53,9499	13,4875	2,15	0,1251
U	4	99,3195	24,8299	3,95	0,0219
C	4	1718,0410	429,5103	68,37	0,0001

T = Temperatura de extrusão (°C)

U = Umidade do amido na alimentação (%)

C = Concentração de monoglicérides no amido (%)

ICOM = índice de complexação (%)

Os resultados mostraram que os modelos ajustados para EXP, IAA, ISA, VIS e ICOM tiveram bom ajuste. Embora os resultados para FC indicassem a necessidade de reformulação do modelo, através da eliminação dos termos não significativos, a falta de ajuste poderia ser maior, razão pela qual foi utilizada a equação polinomial completa. Apesar das limitações observadas para o modelo ajustado, o mesmo foi utilizado para se verificar a tendência da resposta e não para encontrar um valor exato.

As análises de regressão mostraram que os termos lineares dos modelos ajustados para EXP, IAA, ISA, VIS e ICOM tiveram maior efeito na regressão que os demais termos quadráticos e a interação dos fatores, enquanto que para FC todos os termos foram significativos.

Os termos que mais influenciaram no modelo matemático que expressa a EXP em função das condições de extrusão foram a temperatura, a temperatura ao quadrado, seguido da concentração de monoglicerídeos e do produto da temperatura pela umidade. Para o modelo FC os termos que mais influenciaram foram a concentração de monoglicerídeos e o produto da umidade pela concentração de monoglicerídeos. A temperatura, a concentração de monoglicerídeos, o produto da temperatura pela concentração e o produto da temperatura pela umidade foram os termos que mais influenciaram o modelo que expressa o IAA em função das variáveis operacionais. O modelo para o ISA foi mais influenciado pela concentração de monoglicerídeos, a temperatura de extrusão, a umidade ao quadrado e o produto da umidade pela concentração. A umidade, o produto da umidade pela concentração,

a umidade ao quadrado e a concentração de monoglicérides foram os termos que mais influenciaram no modelo VIS . Os termos que mais influenciaram no modelo do ICOM foram concentração de monoglicérides, a concentração ao quadrado, o produto da umidade pela temperatura e a umidade.

C. EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS

1.- EXPANSÃO DOS PRODUTOS EXTRUSADOS (EXP)

Por meio do modelo ajustado foram feitos gráficos de superfície de resposta para cinco níveis de umidade. Na Figura 1a, relativa a umidade de 16,00%, observou-se que, para qualquer concentração de monoglicérides, a EXP aumentou com o aumento da temperatura, atingindo o máximo a 175°C, decrescendo para temperaturas maiores que esta. Para uma mesma temperatura de extrusão a EXP diminuiu com o aumento da concentração de monoglicérideo.

O comportamento da EXP nas umidades de 17,48; 19,50; 21,52 e 23,00% (Figuras 1b,c,d,e) foi semelhante ao observado a 16,00% de umidade, porém os valores da EXP decrésceram com o aumento da umidade. Mälkki et alii (1984) e Colona e Mercier, (1983) mostraram que os aumentos na umidade e na concentração de

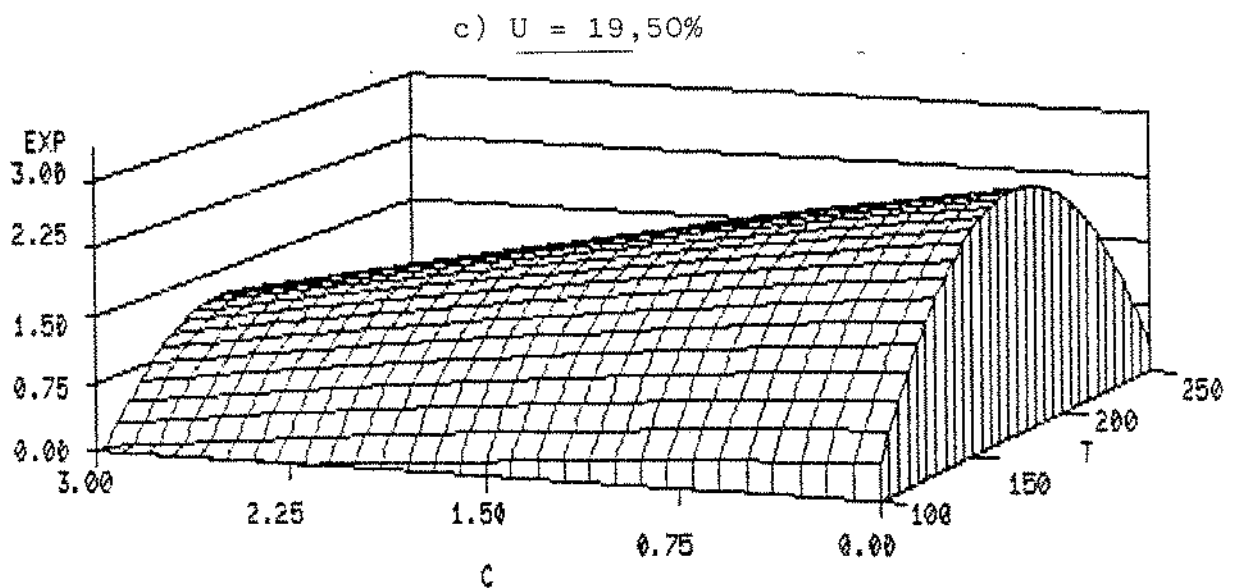
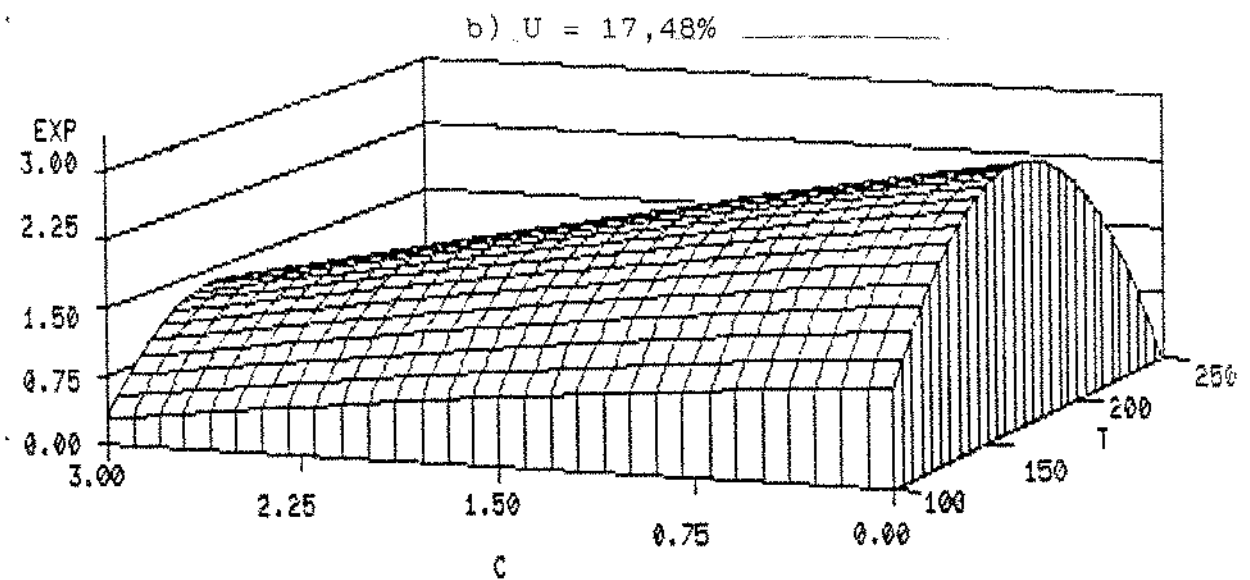
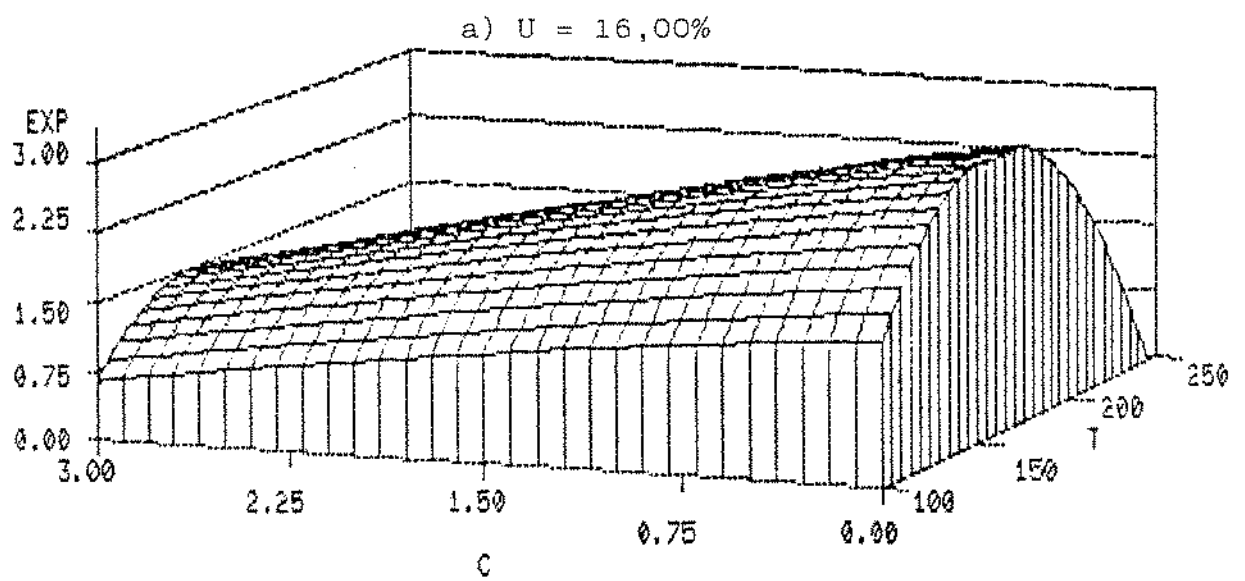


FIGURA 1a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérides (C) na Expansão (EXP), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

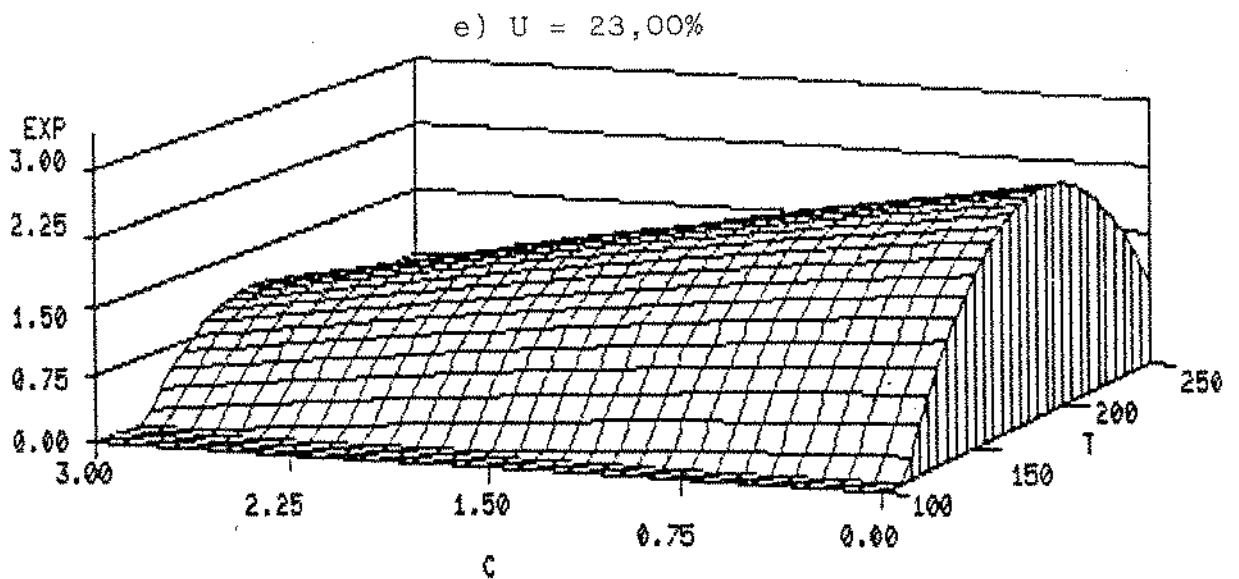
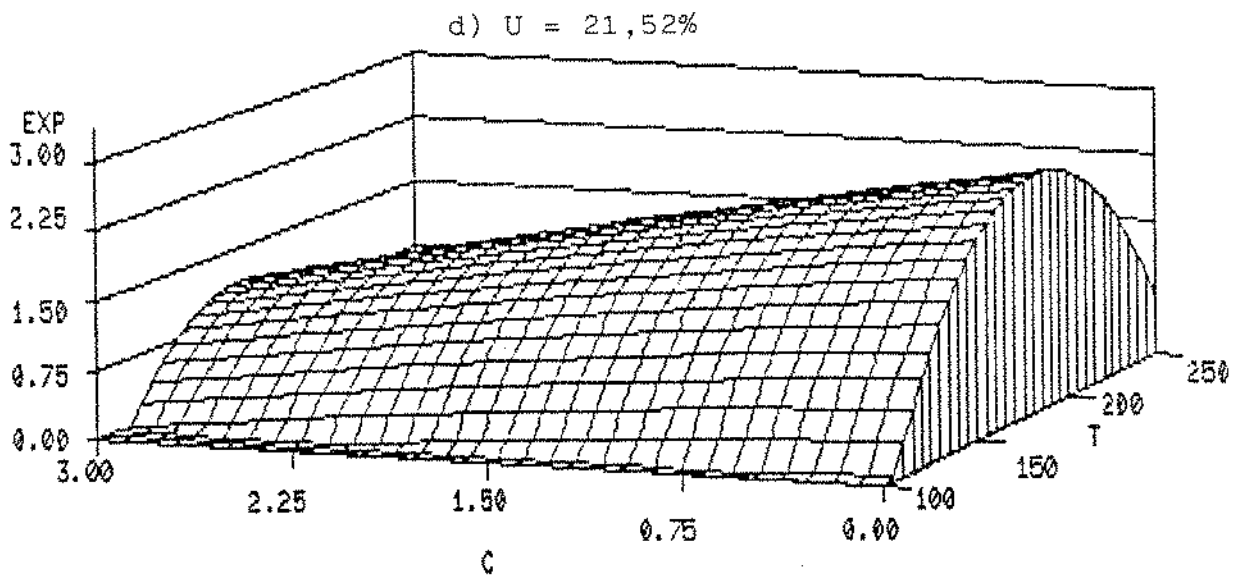


FIGURA 1d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de mono-glicerídeos (C) na Expansão (EXP), para Umidades (U) de 21,52 e 23,00%.

monoglicérides provocaram decréscimos na expansão, devido ao efeito lubrificante que acarreta a diminuição do atrito mecânico e conseqüentemente da pressão gerada no interior do cilindro do extrusor. Este efeito iria proporcionar um produto menos expandido e degradado. Na ausência de monoglicérides e na umidade de 16,00% o aumento de temperatura até 175°C provocou acréscimos da EXP, possivelmente devido ao aumento da degradação molecular, causado pelo maior atrito mecânico no interior do extrusor. A temperaturas acima de 175°C, pode ter ocorrido uma excessiva dextrinização, resultando num produto, com estrutura frágil, incapaz de ser mantida na saída da matriz. Este efeito da temperatura ficou menos marcante a medida que o teor de monoglicérides foi aumentado.

2. FORÇA DE COMPRESSÃO (FC)

Nas Figuras 2(a,b,c,d,e) pode-se observar que os valores de FC em função das variações de temperatura de extrusão e concentração de monoglicérides, caracterizam-se por perfis tipo "sela". Desta forma os valores de FC máximos e mínimos dependem tanto da temperatura quanto da concentração. Para 16,00% de umidade foram observadas duas regiões distintas situadas abaixo e acima de 200°C. Para temperaturas abaixo de 200°C, o aumento na concentração de monoglicérides provocou a elevação da FC até um valor máximo e constante de 300 N. Por outro lado, para temperaturas acima de 200°C, o aumento da concentração de

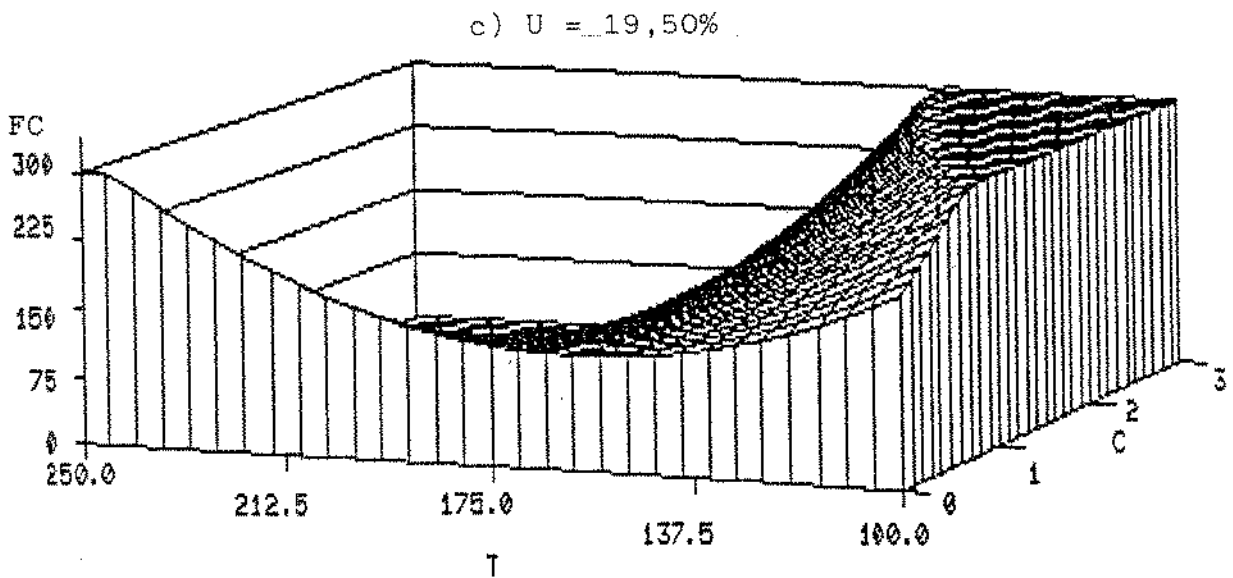
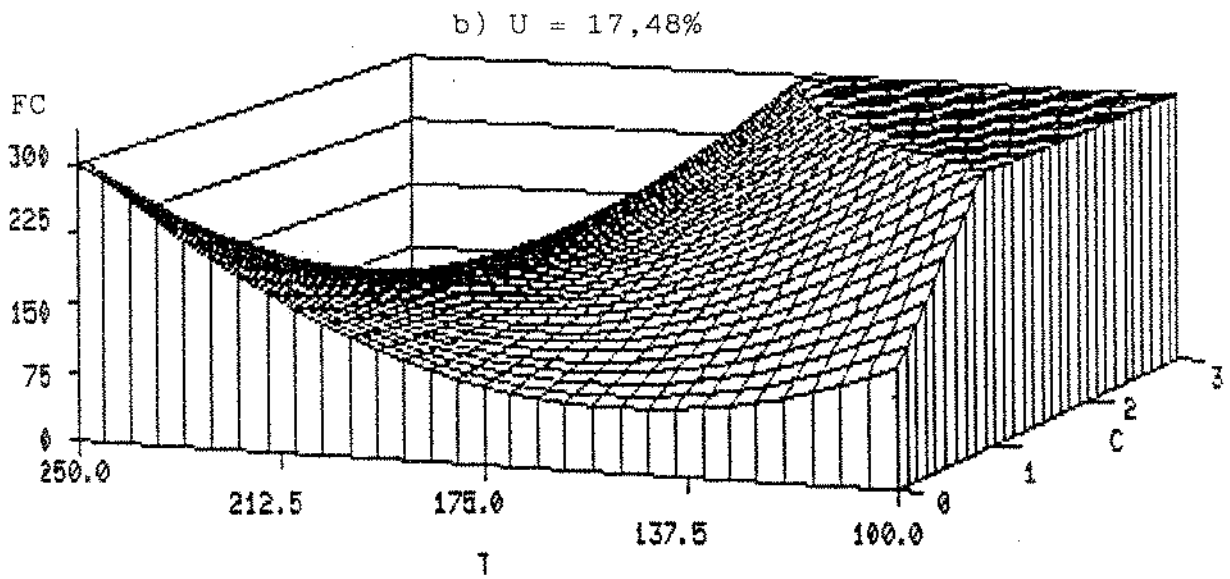
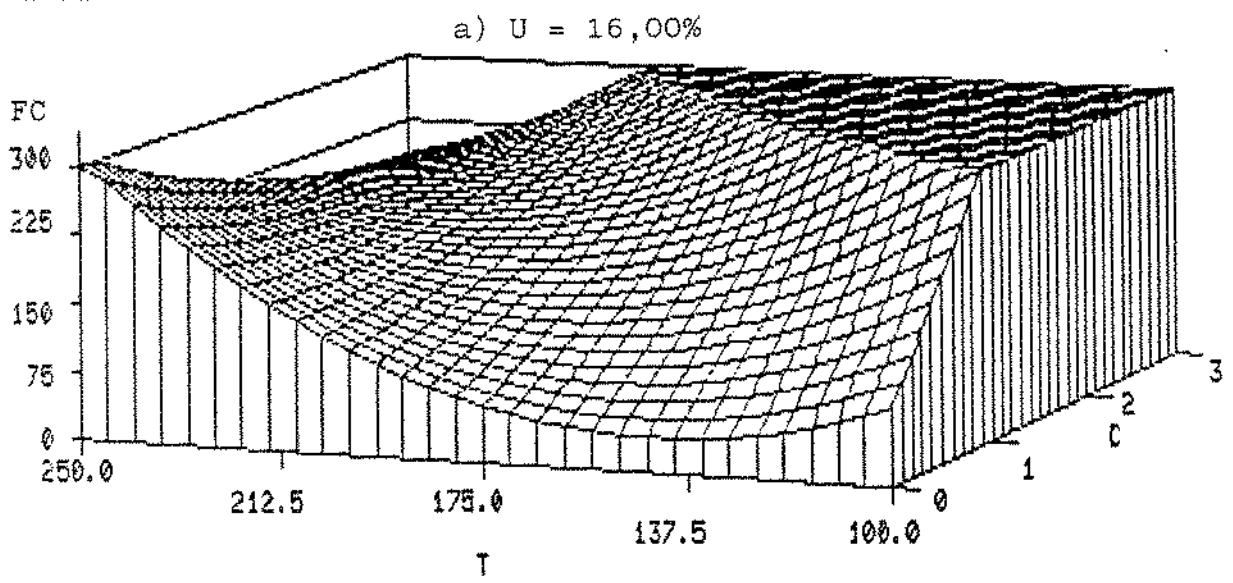


FIGURA 2a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérides (C) na Força de Compressão (FC), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

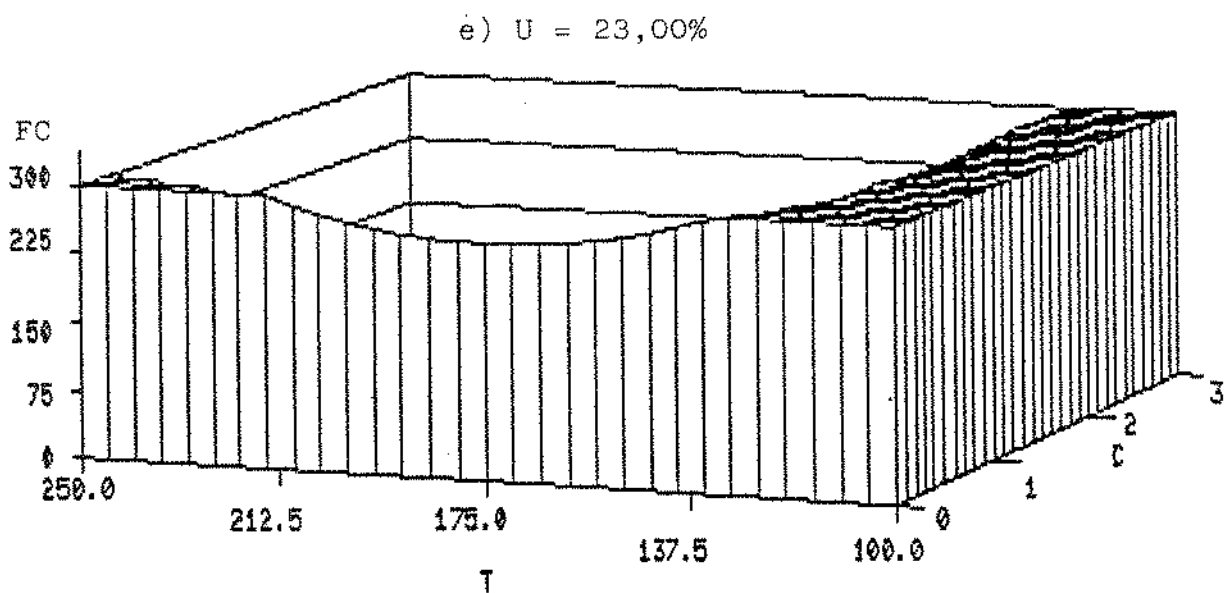
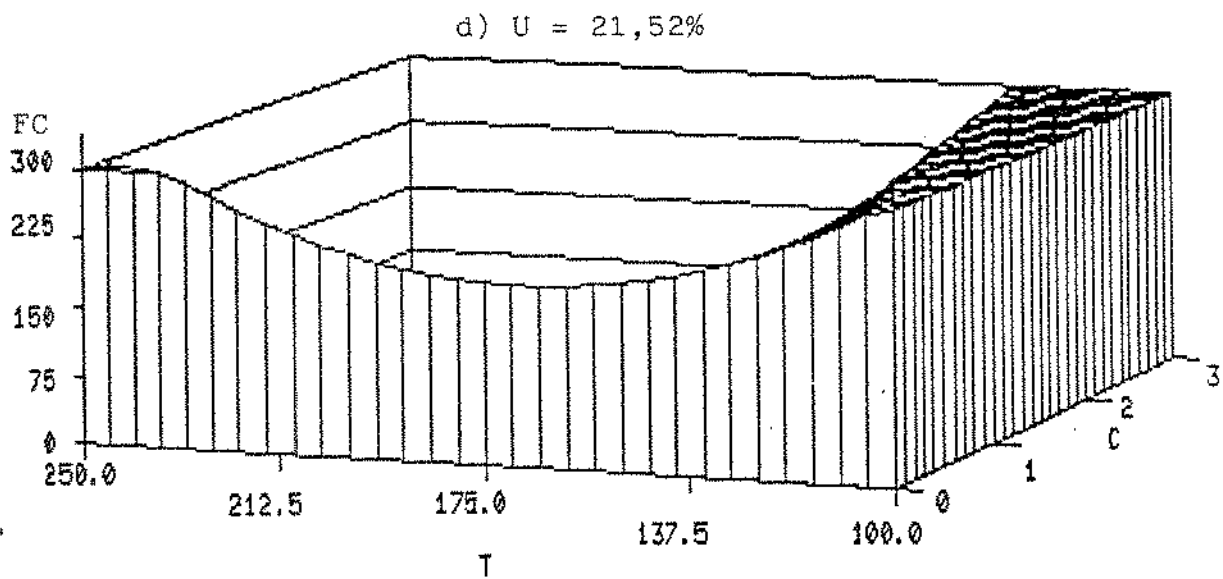


FIGURA 2d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de mono-glicerídeos (C) na Força de Compressão (FC), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).

monoglicéridos causou o decréscimo na FC até valor mínimo de aproximadamente 150 N.

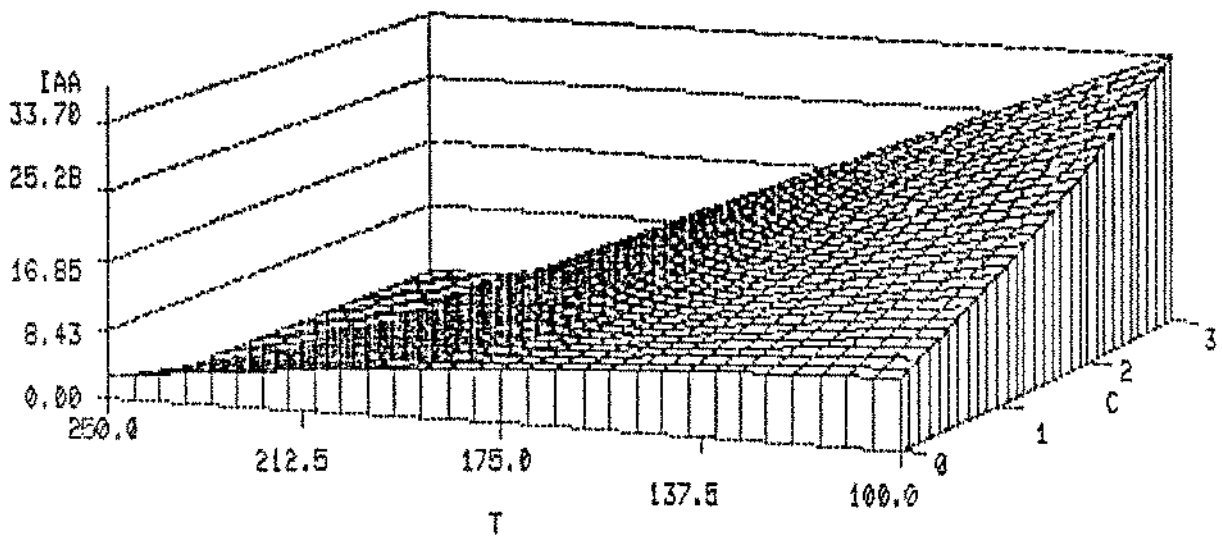
Os perfis das curvas para 17,48; 19,50; 21,52; e 23,00% de umidade foram semelhantes ao observado para 16,00%; de uma forma geral os valores da FC diminuíram com o aumento da umidade. Entretanto, com o aumento da umidade de condicionamento foi observado uma diminuição na temperatura que separa a elevação ou a diminuição da FC, em função do aumento da concentração de monoglicéridos. Estes resultados indicaram que acima desta temperatura, a degradação do grânulo resultou em estruturas compactas e com altos valores de FC. Estas observações são coerentes com os resultados obtidos para EXP, visto que acima destas temperaturas foram obtidos os menores valores de EXP.

Abaixo da temperatura que separa as duas regiões a degradação do grânulo iria possibilitar a formação de complexos entre os componentes do amido e os monoglicéridos mais resistentes a FC que manteriam a estrutura expandida, conforme pode ser observado nos resultados da EXP.

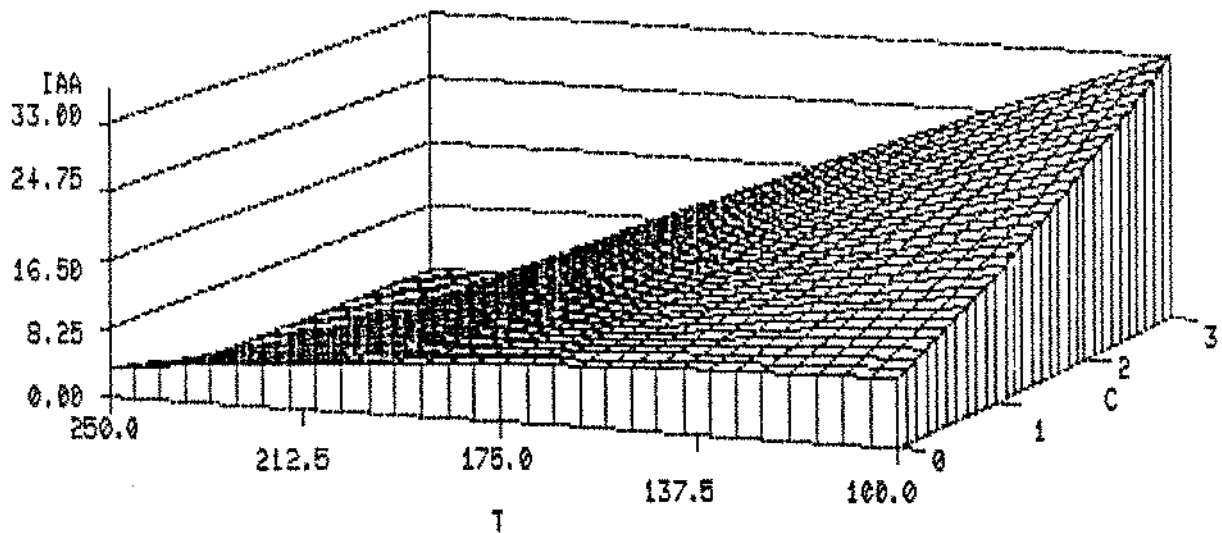
3. ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA)

Através do modelo ajustado foram elaborados gráficos de superfície de resposta para os cinco níveis de umidade, conforme pode ser observado nas Figuras 3(a,b,c,d,e). O comportamento do IAA do amido extrusado com monoglicéridos foi semelhante nas várias condições de umidade. De uma maneira geral, a elevação da

a) $U = 16,00\%$



b) $U = 17,48\%$



c) $U = 19,50\%$

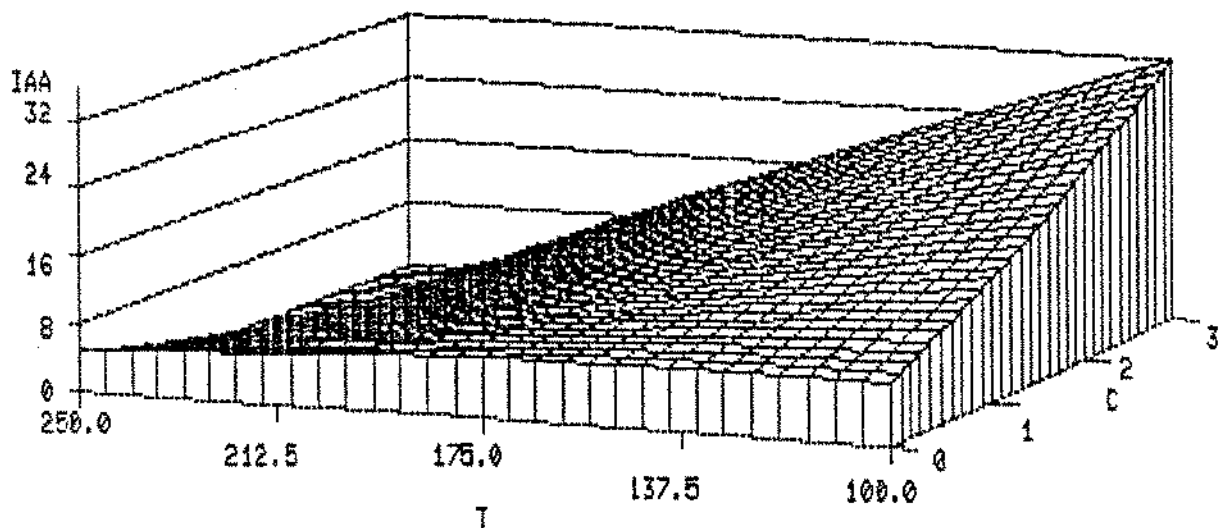


FIGURA 3a,b,c, Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) no Índice de Absorção de Água (IAA), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

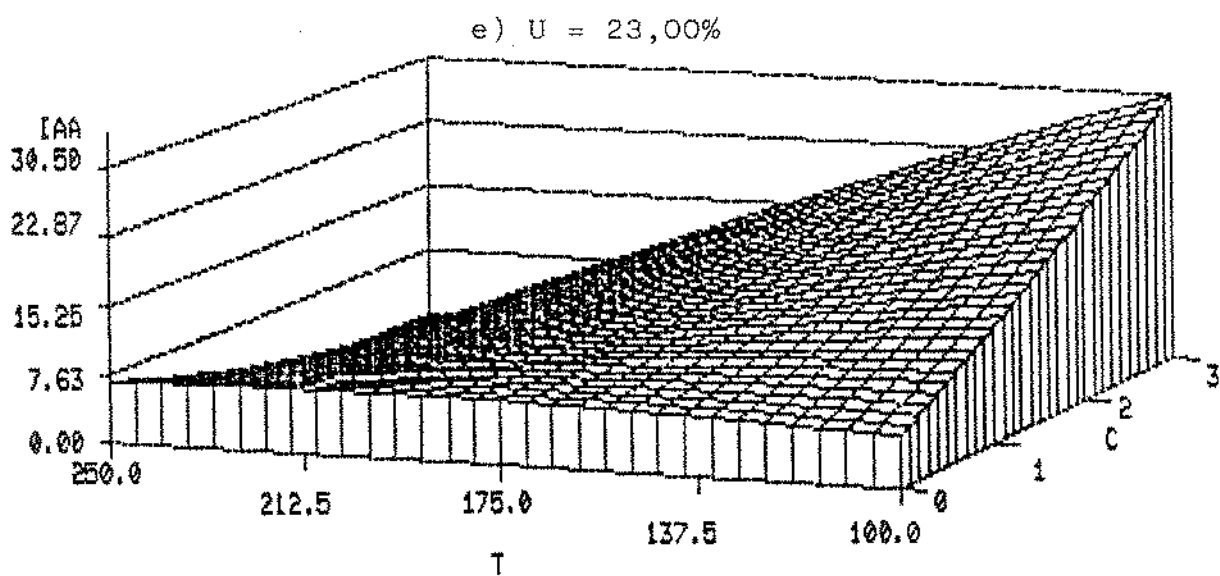
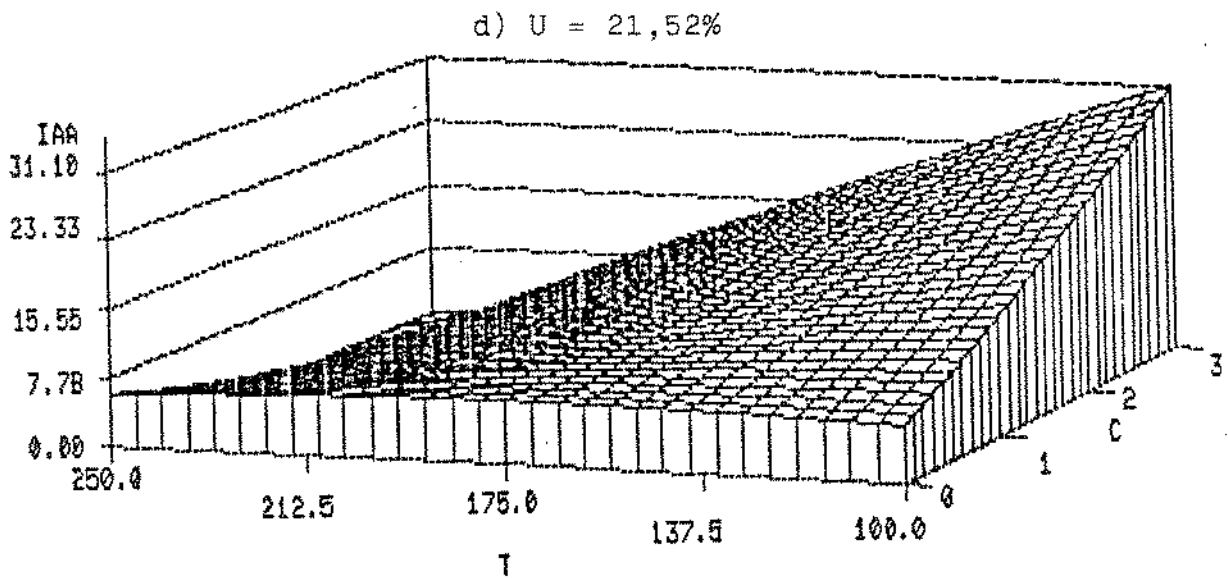


FIGURA 3d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de mono-glicerídeos (C) no Índice de Absorção de Água (IAA), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).

temperatura de extrusão provocou uma marcante diminuição do IAA, para altas concentrações de monoglicerídeos adicionadas. Este efeito foi menos acentuado em baixas concentrações de monoglicerídeos.

Aumento no teor inicial de umidade do amido resultou em menores valores de IAA. Assim os maiores valores de IAA foram obtido a menores umidades de condicionamento (16,00%).

Os resultados obtidos indicaram também que o aumento na concentração de monoglicerídeos provocou conseqüente aumento no IAA, possivelmente devido a uma maior lubrificação da massa no interior do extrusor, o que minimizou a degradação molecular do amido. É possível, por outro lado, que a ocorrência de complexos de amilose e monoglicerídeos tenha possibilitado a formação de estruturas cristalinas mais resistentes a degradação molecular, conforme observado por Mercier et alli (1979,1980). Pelo menos em parte, é provável que o aumento dos valores de IAA com o aumento da concentração de monoglicerídeos tenha sido causado pela formação destes complexos.

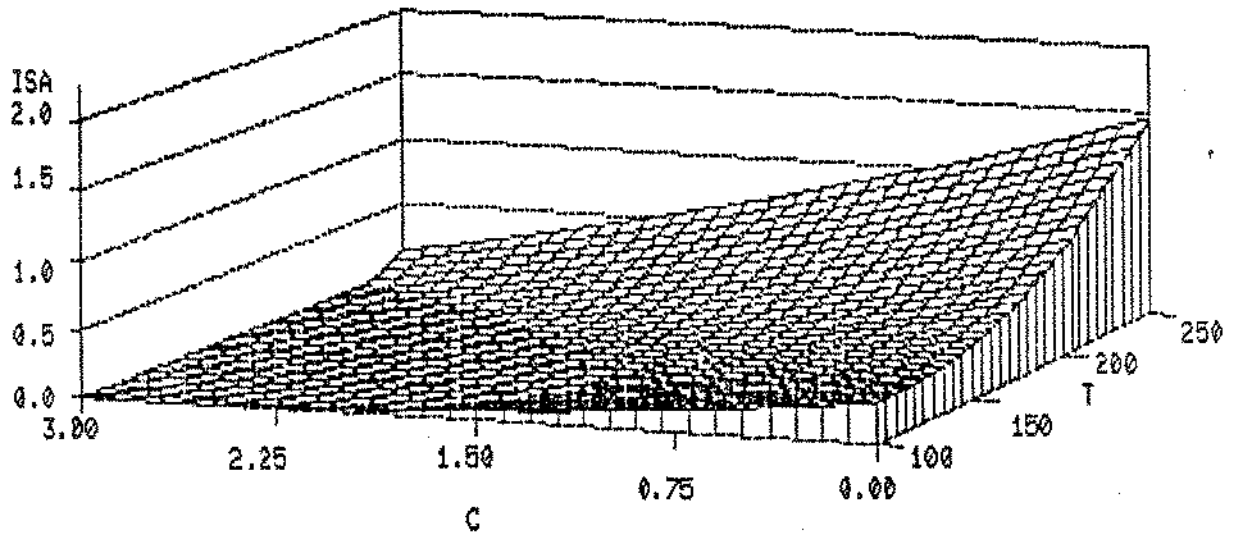
O efeito lubrificante dos monoglicerídeos e da umidade de condicionamento minimizando a degradação molecular do amido foi também observado nos resultados obtidos para EXP e FC.

4. ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (ISA)

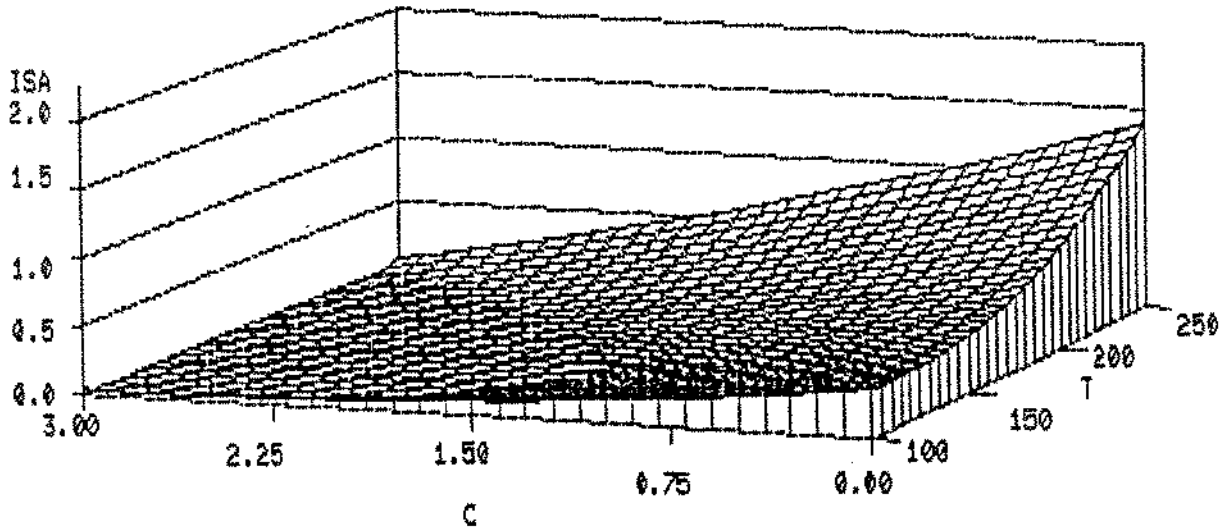
As Figuras 4(a,b,c,d,e), mostram a variação do ISA em função da temperatura de extrusão e da concentração de monoglicérides adicionados nos vários níveis de umidade. Os perfis das superfícies de resposta, nos vários níveis de umidade, foram similares e, de uma maneira geral, mostraram que acréscimos da concentração de monoglicérides proporcionaram decréscimos nos valores de ISA, até um valor mínimo que se manteve constante para qualquer temperatura de extrusão usada. Por outro lado, para uma concentração fixa de monoglicérides, o ISA aumentou à medida que a temperatura de extrusão foi elevada, principalmente para 16,00 e 17,48 % de umidade. Assim, os níveis máximos de ISA, para cada teor de umidade, foram obtidos na ausência de monoglicérides e na temperatura de extrusão máxima de 250°C. As várias superfícies de resposta apresentam regiões onde o ISA é mínimo e constante.

Estes resultados indicam, à semelhança do observado para o IAA, que os monoglicérides agem como lubrificante no processo de extrusão, minimizando a degradação molecular e consequentemente provocando o decréscimo no ISA e o acréscimo no IAA dos amidos extrusados. Estes resultados estão de acordo com os observados por (Mälkki et alii, 1984; Colona e Mercier, 1983). Por outro lado acredita-se que é possível que os componentes do amido degradado formem complexos insolúveis com monoglicérides, resultando também em decréscimos do ISA e aumentos no IAA. A completa insolubilização do amido obtida na

a) $U = 16,00\%$



b) $U = 17,48\%$



c) $U = 19,50\%$

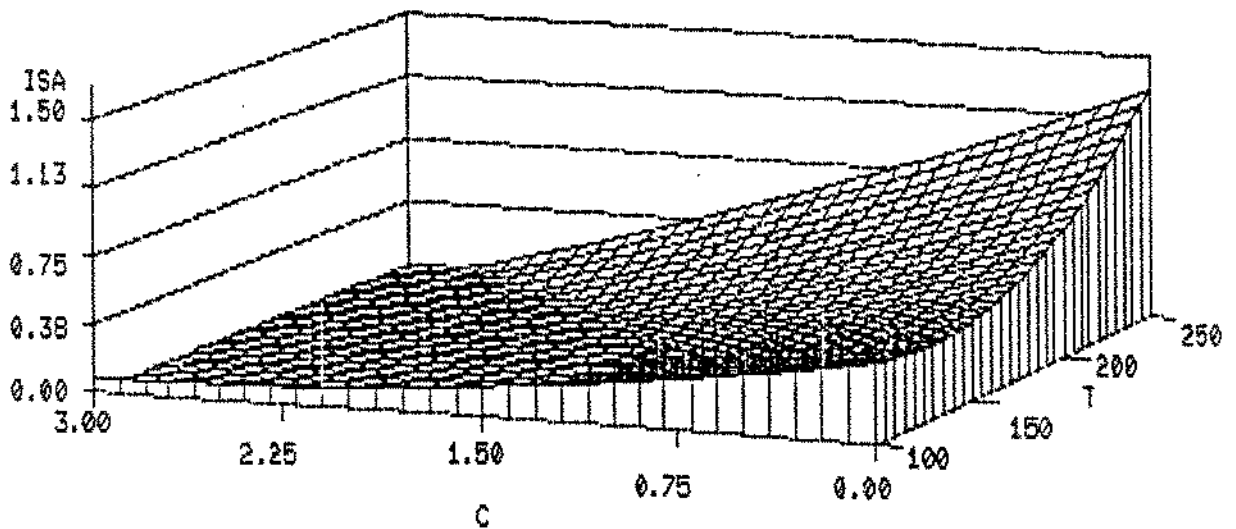


FIGURA 4a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) no Índice de Solubilidade em Água (ISA), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

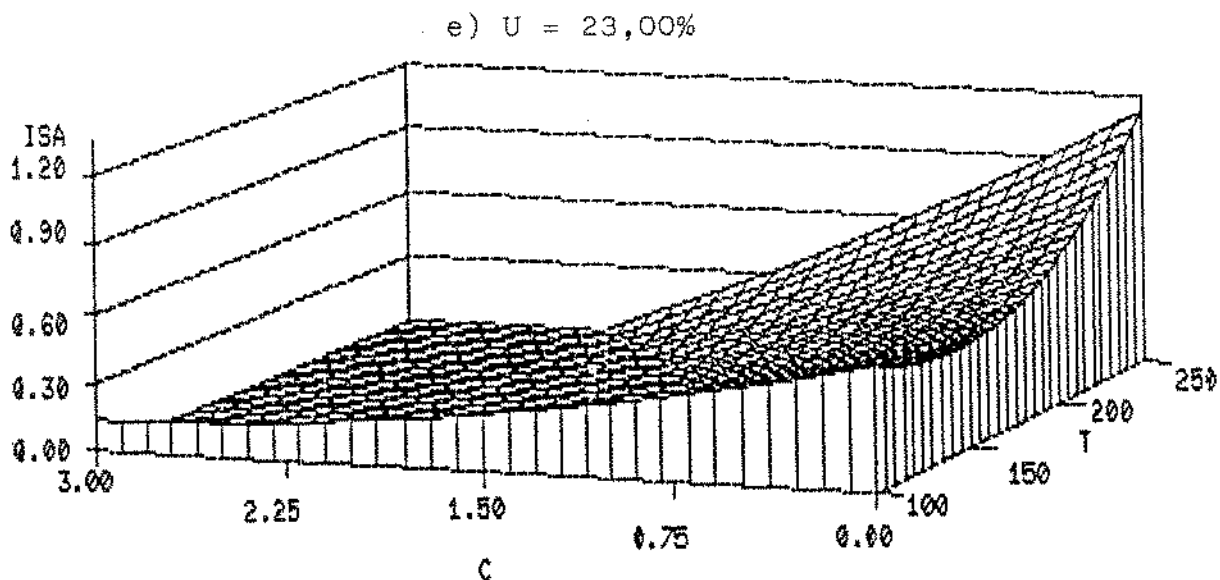
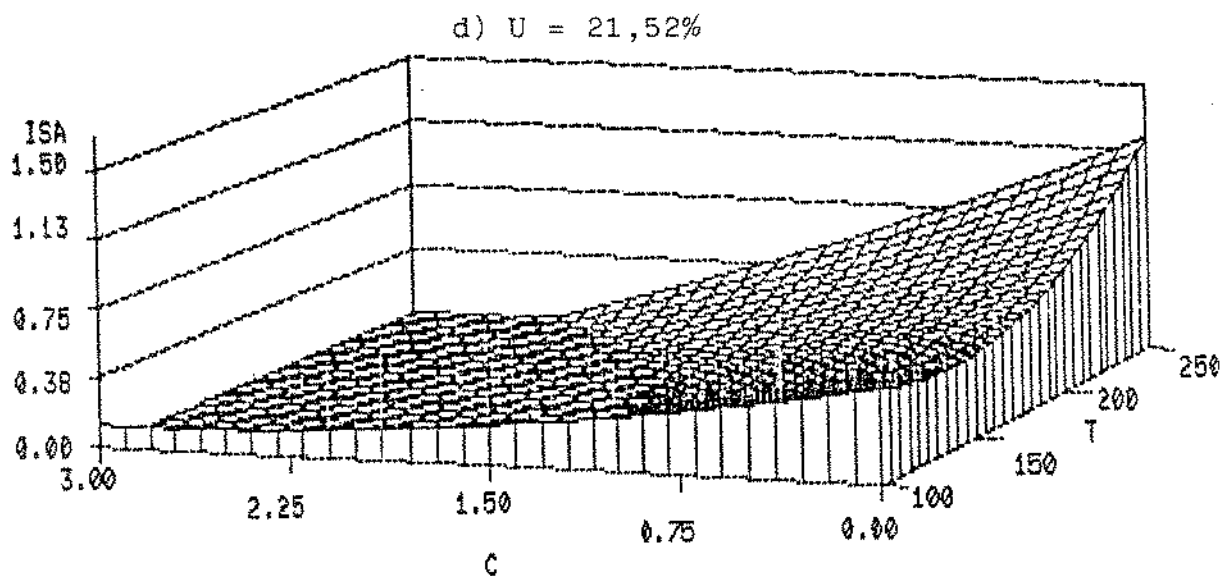


FIGURA 4d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de mono-glicerídeos (C) no Índice de Solubilidade em Água (ISA), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).

extrusão à altas concentrações de monoglicérideos mostra que a formação de complexos insolúveis é um fator considerável, pois mesmo nessas condições de alta lubrificação poderia ocorrer alguma degradação do grânulo. A diminuição nos valores de ISA com os aumentos de umidade sugere que possa ocorrer maior lixiviação da amilose no meio aquoso, possibilitando assim sua maior complexação e conseqüentemente menores valores de ISA.

A formação de complexos insolúveis entre os monoglicérideos e os componentes do amido degradado que provocam a diminuição no ISA, foi anteriormente observado por Cervone e Harper (1978).

5. VISCOSIDADE INTRÍNSICA (VIS)

A partir do modelo matemático ajustado foram elaborados gráficos de superfície de resposta para cinco níveis de umidade, conforme mostrado na Figura 5(a,b,c,d,e). No gráfico relativo a 16,00% de umidade é observado que o aumento na concentração de monoglicérideos produziu decréscimo na VIS, para qualquer temperatura de extrusão. E para uma mesma concentração de monoglicérideos, o aumento de temperatura provocou um sensível decréscimo na VIS.

Para umidade de 17,48%, o aumento no teor de monoglicérideos até 1,8% provocou decréscimo da VIS, enquanto que níveis maiores que 1,8% proporcionaram um aumento na VIS. O efeito da temperatura de extrusão foi similar ao observado com

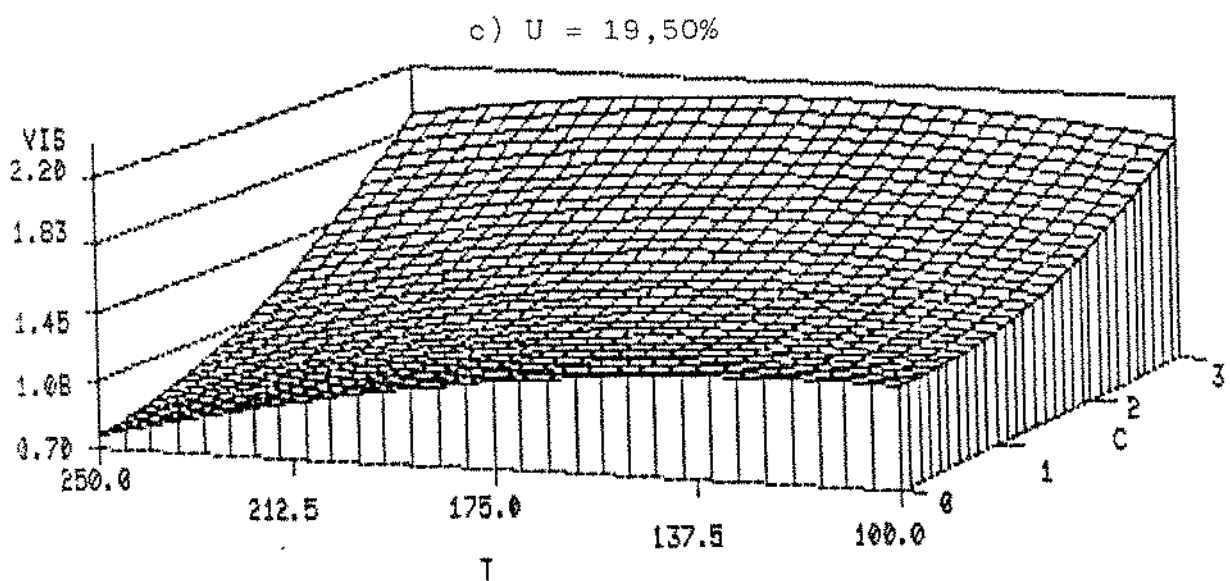
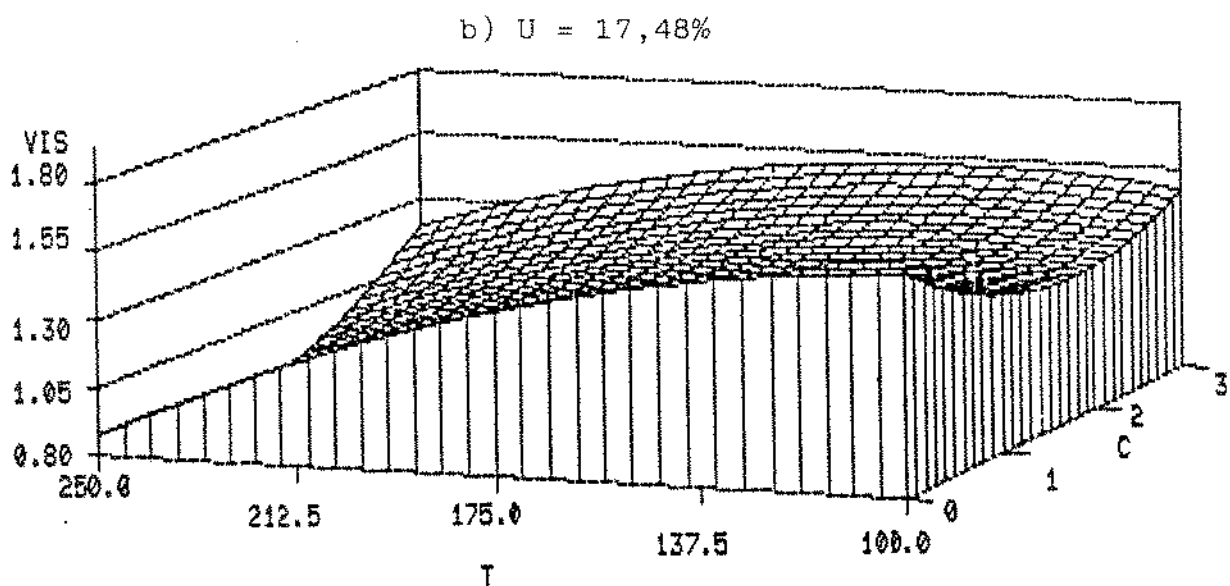
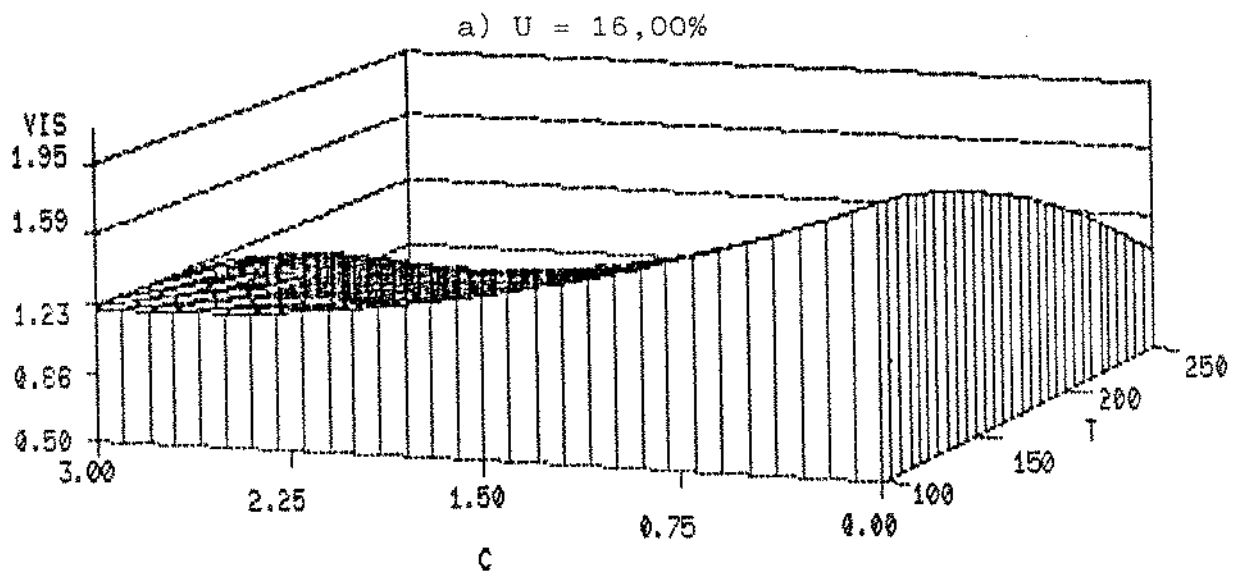


FIGURA 5a,b,c Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) na Viscosidade Intrínseca (VIS), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

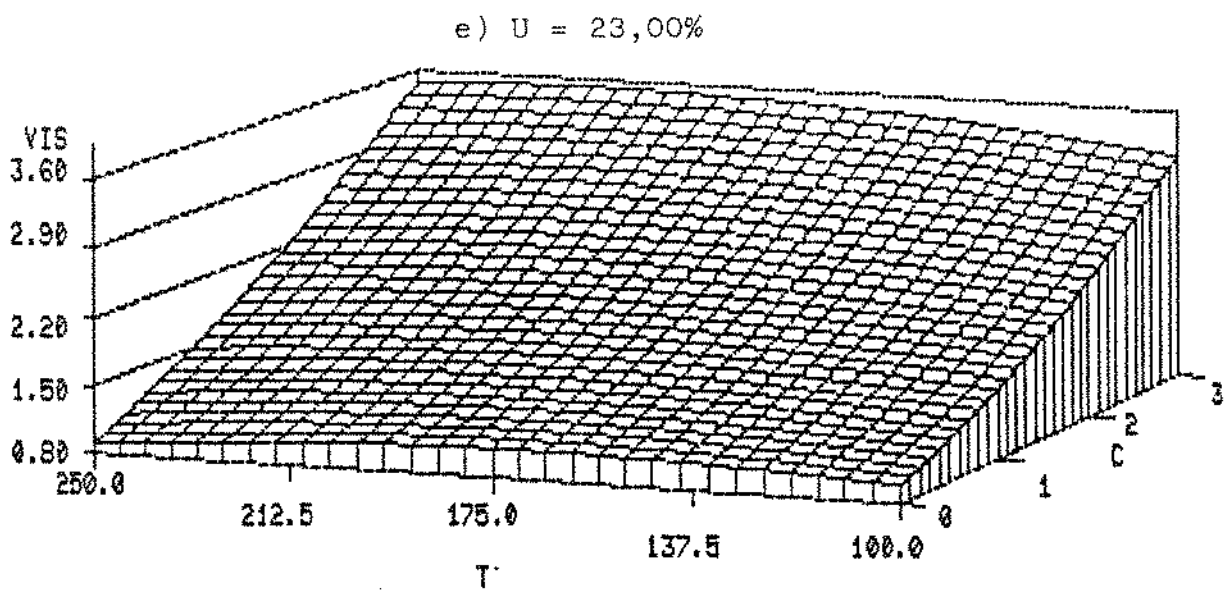
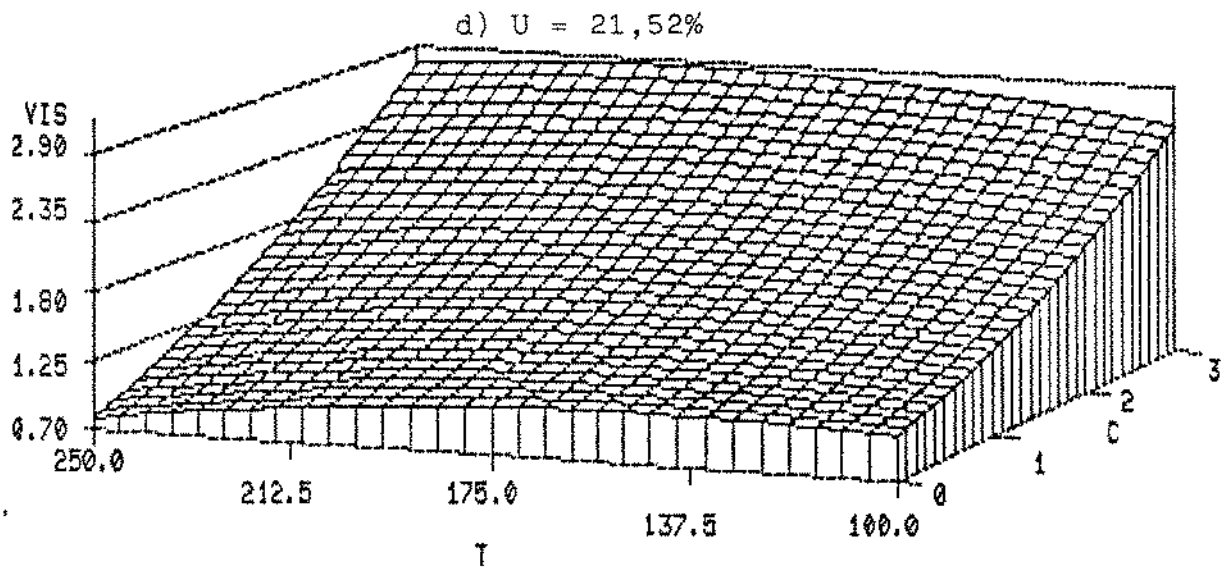


FIGURA 5d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de mono-glicerídeos (C) na Viscosidade Intrínseca (VIS), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).

16,00% de umidade.

Os perfis dos gráficos de superfície de resposta para as umidades de 19,50; 21,52 e 23,00% foram similares. Nessas condições, o efeito da concentração de monoglicerídeos na VIS foi bem marcante. O aumento na concentração de monoglicerídeos provocou aumentos na VIS, independentemente da temperatura de extrusão. A elevação da temperatura de extrusão, para uma mesma concentração de monoglicerídeos, não provocou alterações significativas na VIS. Para valores fixos de temperatura de extrusão e de concentração de monoglicerídeos, os maiores valores de VIS foram obtidos a um nível de umidade de 23%.

Os resultados indicam que na umidade de 16,00% a degradação molecular aumentou com o aumento da temperatura de extrusão e da concentração de monoglicerídeos. No entanto, o efeito da variação da concentração de monoglicerídeos na VIS torna-se mais preponderante com o aumento de umidade. Desta forma, nas umidades de 19,50; 21,52 e 23,00%, a VIS irá depender quase que exclusivamente da concentração de monoglicerídeos.

Para níveis de umidade acima de 17,48%, seria preponderante o efeito lubrificante de modo que o aumento na concentração de monoglicerídeos resultaria em menor degradação molecular e maiores valores de VIS. O efeito lubrificante nestas condições, também, foi observado para EXP, FC, IAA, e ISA.

6. ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO (ICOM)

A Figura 6(a,b,c,d,e) mostra a variação de ICOM em função da concentração de monoglicérides e da temperatura de extrusão nos vários níveis de umidade. Foi observado que independentemente das condições de extrusão, o ICOM é maior a uma concentração fixa de monoglicérides de 1,8 %. Até 19,50 % de umidade, os valores máximos do ICOM diminuíram com o aumento do teor de umidade, porém aumentaram para umidades superiores. Os perfis dos gráficos de superfície de resposta mostram que o efeito da temperatura de extrusão no ICOM depende da umidade. Até 19,50 % a elevação na temperatura de extrusão provocou a diminuição no ICOM, para uma mesma concentração de monoglicérides. Acima de 19,50 % de umidade foi observado um aumento no ICOM com a elevação da temperatura. Estes resultados mostram que, a complexação máxima entre os componentes do amido e os monoglicérides adicionados ocorreu na concentração de 1,8 % de monoglicérides. Acima desta concentração, foi maior o efeito de lubrificação dos monoglicérides na extrusão.

Assim, os níveis máximos do ICOM, obtidos pela adição de 1,8 % de monoglicérides, sofrem decréscimos com o aumento da umidade até 23,00 % e com a diminuição da temperatura de extrusão até 100°C, devido ao maior efeito lubrificante decorrente do excesso de água e da menor degradação molecular do amido. Por outro lado, para altos valores de umidade, como 23,00 %, a elevação da temperatura provocou aumentos do ICOM. Neste caso, a maior degradação molecular propiciaria a maior

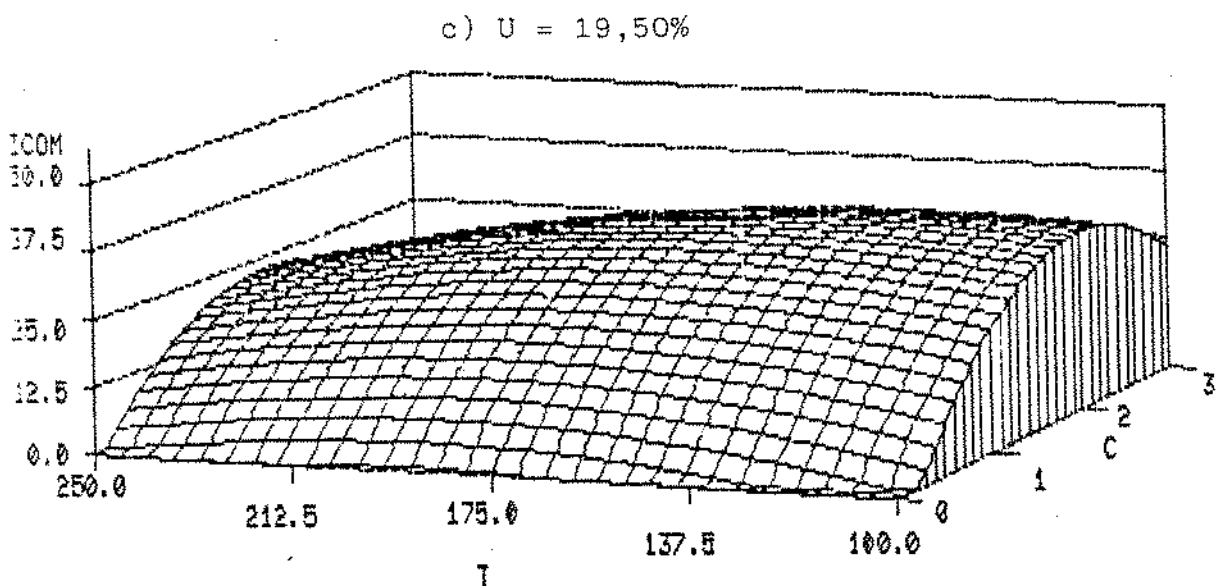
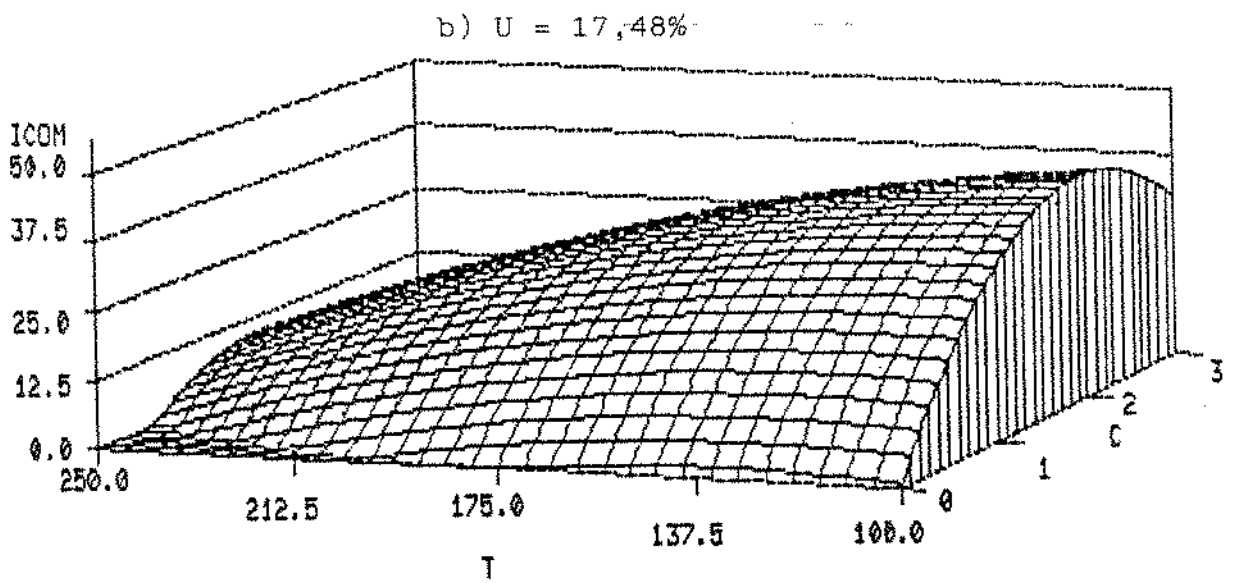
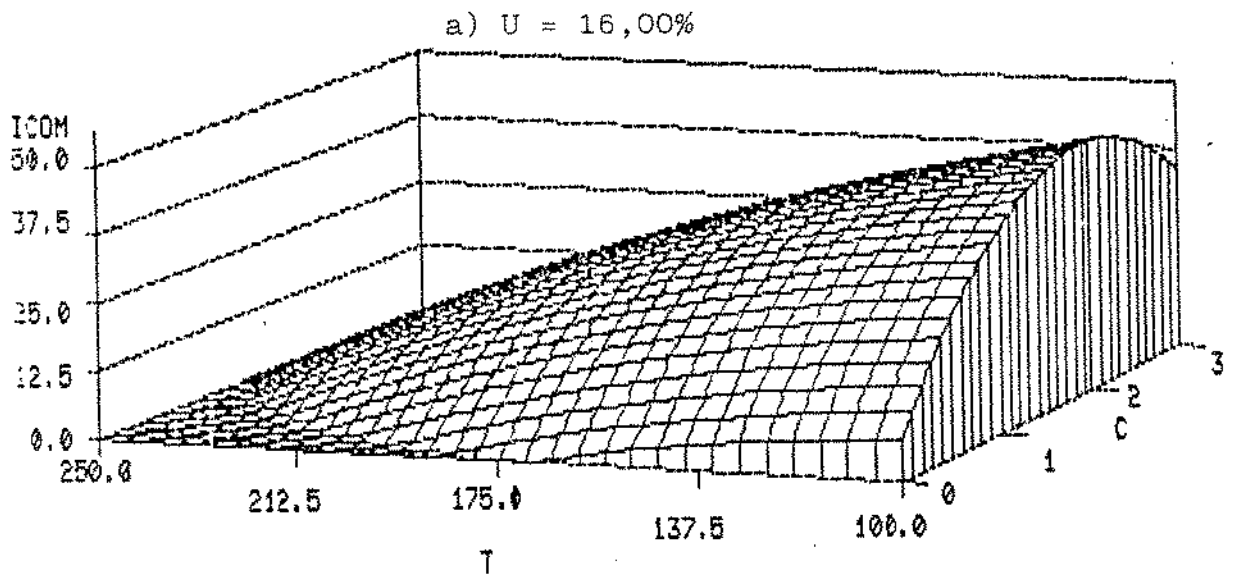
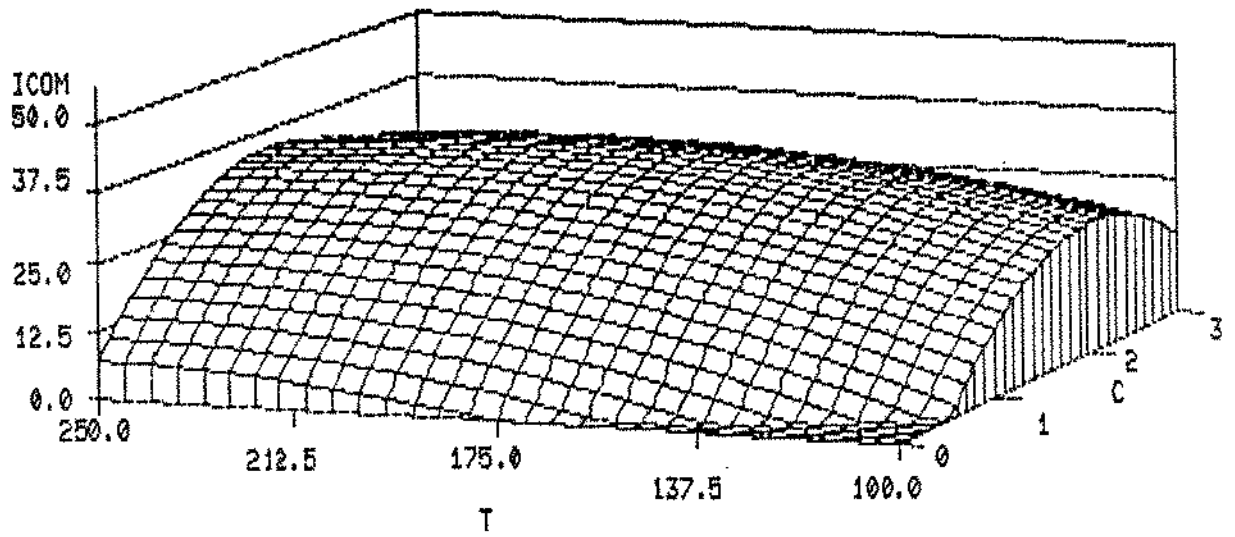
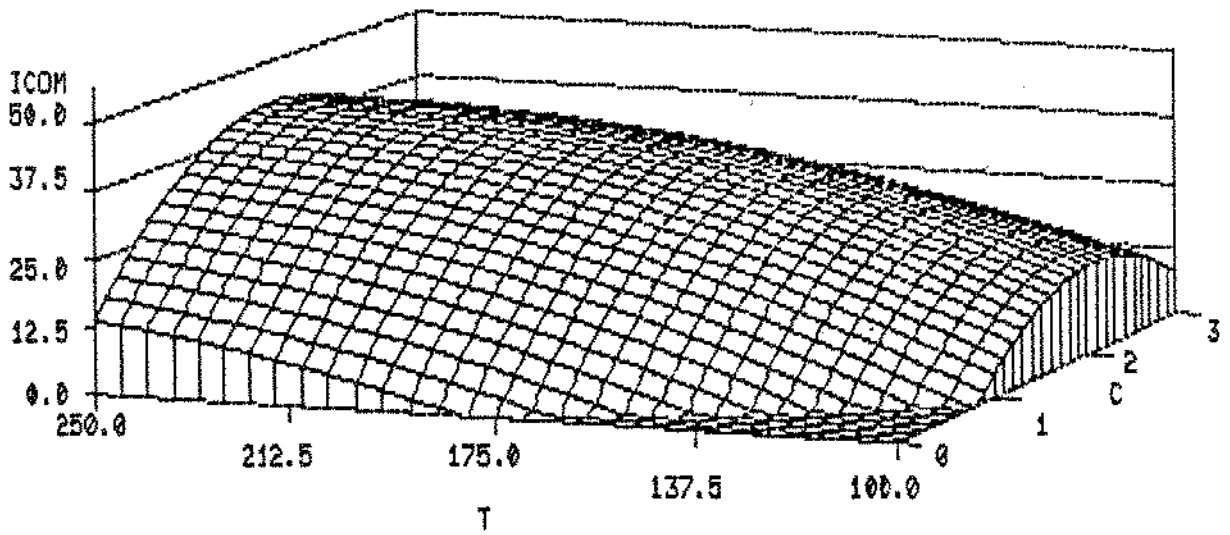


FIGURA 6a,b,c. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicérides (C) no Índice de Complexação (ICOM), para 16,00; 17,48 e 19,50% de Umidade (U).

d) $U = 21,52\%$



e) $U = 23,00\%$



f) $C = 1,8\%$

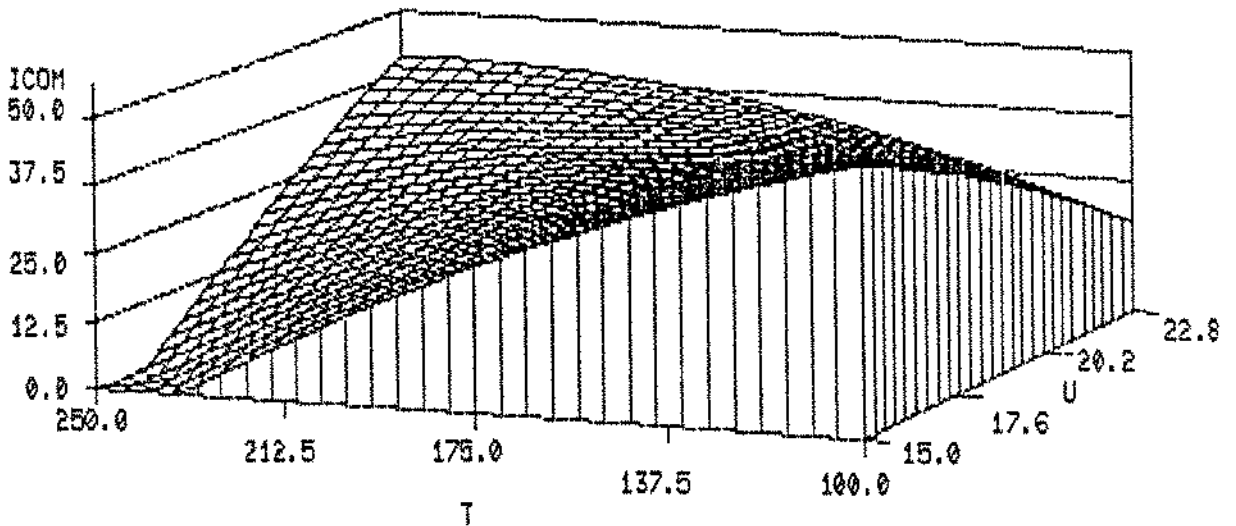


FIGURA 6d,e. Efeito da Temperatura (T) e Concentração de monoglicerídeos (C) no Índice de Complexação (ICOM), para 21,52 e 23,00% de Umidade (U).

complexação.

D. ESTUDO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO NA DEGRADAÇÃO DOS COMPONENTES DO AMIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE PERMEACÃO EM GEL

Os efeitos das condições de extrusão nas moléculas da amilopectina e amilose foram investigados por cromatografia de permeação em gel de sepharose.

Foram analisadas amostras de amido de milho desengordurado extrusado sem adição de monoglicerídeos e na presença de 1,8% de monoglicerídeos.

1. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

As amostras estrusadas sem monoglicerídeos foram selecionadas adotando-se como critério os menores e os maiores valores do índices de absorção em água, do índice de solubilidade em água e da viscosidade intrínseca. Portanto foi feito o estudo cromatográfico nas amostras estrusadas a 16,00% de umidade e temperatura de extrusão de 220°C e a 23% de umidade e temperatura de extrusão de 150°C. Foi também investigado o perfil de eluição das frações solúveis e insolúveis em água da amostra extrusada com 23% de umidade e a 150°C.

Para as amostras contendo monoglicerídeos foram selecionadas aquelas que apresentaram o maior e o menor índice

de complexação, ou seja, à concentração de monoglicérides de 1,8% ; 16,00% de umidade e temperatura de extrusão de 150°C e à concentração de monoglicérides de 1,8%; 23,00% de umidade e temperatura de extrusão de 220°C. Neste caso foi estudado também o perfil de eluição das frações solúveis e insolúveis em água da amostra extrusada com 23% de umidade e 220°C de temperatura. Os perfis de eluição destas amostras foram comparados com os obtidos com amido nativo e amilopectina purificada.

2. RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS RELATIVOS AO AMIDO NATIVO DESENGORDURADO DE MILHO E AMILOPECTINA ISOLADA DO AMIDO DE MILHO NATIVO.

A Figura 7 mostra os perfis de eluição do amido desengordurado nativo e da amilopectina obtida da extração do amido de milho nativo. No cromatograma relativo ao amido de milho nativo podem ser observados quatro picos distintos, um deles com k_{av} inferior ao apresentado pela amilopectina (V_0) e os outros com k_{avs} de 0,072; 0,43 e 0,72. Os respectivos valores de absorção máxima foram de 557; 552; 585 e 590 nm. Estes resultados evidenciaram que os dois primeiros picos poderiam corresponder às frações de amilopectina, enquanto que os dois últimos às da amilose pura.

O cromatograma da amilopectina isolada do amido nativo confirmou que os dois primeiros picos podem corresponder às frações da amilopectina, com diferentes pesos moleculares, e que

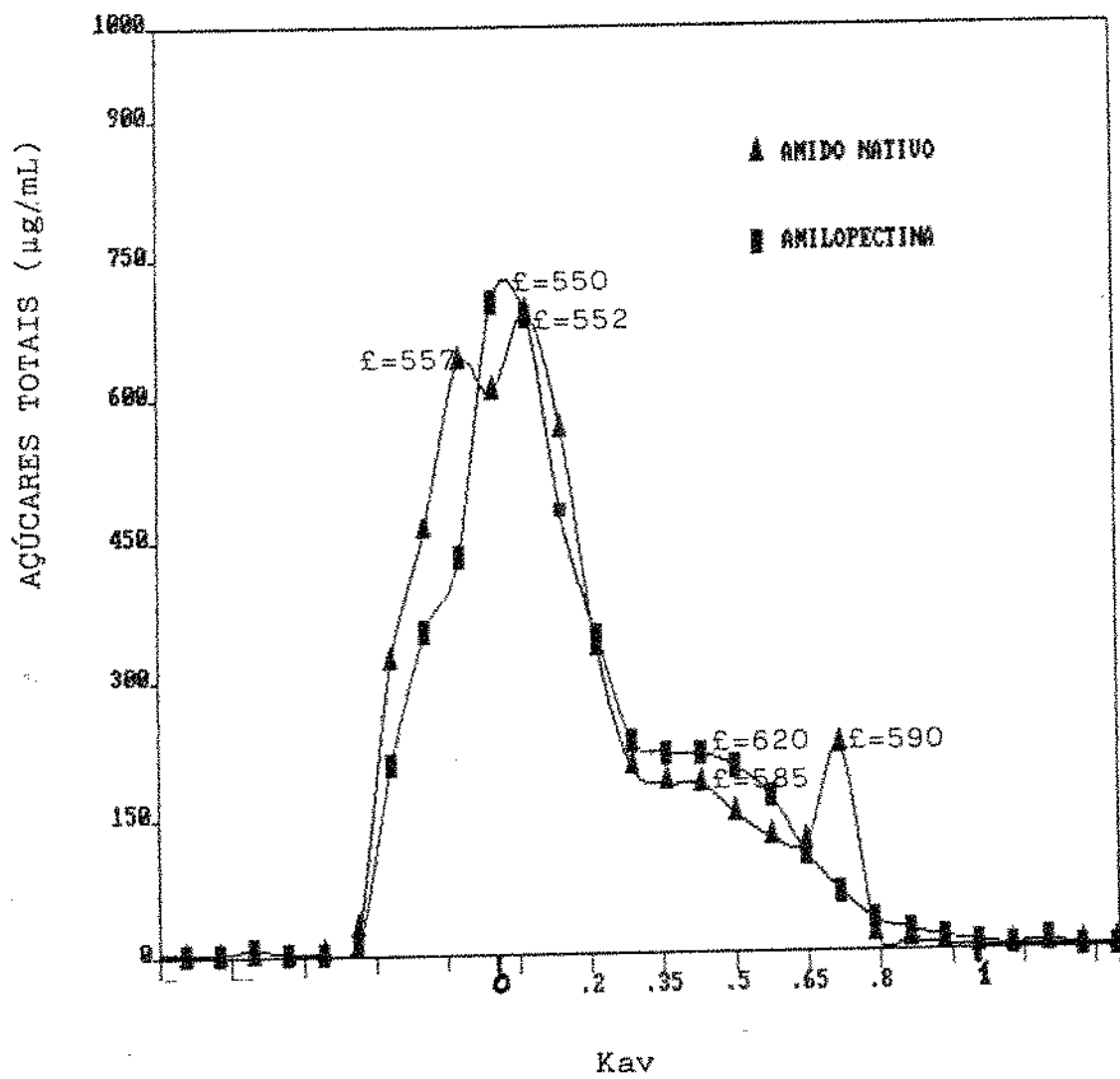


FIGURA 7.- Perfil de eluição do amido nativo de milho desengordurado e amilopectina fracionada do amido de milho.

o terceiro poderia ser considerado como uma mistura de amilopectina e amilose. No cromatograma obtido com amilopectina, não foi observado um quarto pico, o que é indicativo de que o mesmo deve corresponder a amilose pura no amido nativo.

3. RESULTADOS CROMATOGRAFICOS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO E DAS SUAS FRAÇÕES SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS.

A Figura 8 mostra os cromatogramas das amostras de amido extrusado na ausência de monoglicérides. Em ambas condições de extrusão (16,00% de umidade, 220°C de temperatura de extrusão e 23,00% de umidade, 150°C de temperatura de extrusão), não foi detectado o pico correspondente a $k_{av}=0,72$, que no amido nativo corresponderia à amilose. Por outro lado, os picos com absorção máxima (590-610), correspondentes à fração da amilose, eluíram a k_{avs} inferiores àqueles observados no amido nativo (0,29 e 0,50 para 23,00% de umidade e 150°C e 0,36 para 16,00% e 220°C). Os picos relativos à amilopectina também apresentaram k_{avs} inferiores aos observados para amilopectina pura (Figura 7). Estes decréscimos nos k_{avs} , tanto das frações correspondentes à amilopectina quanto à amilose, foram mais pronunciados sob condições de extrusão com uma maior degradação molecular do amido. É possível que o processo de extrusão tenha provocado alterações físicas nas moléculas da amilopectina e da amilose, no sentido de distenderlas, o que conseqüentemente causaria uma diminuição do k_{av} . Este efeito seria mais pronunciado a baixas

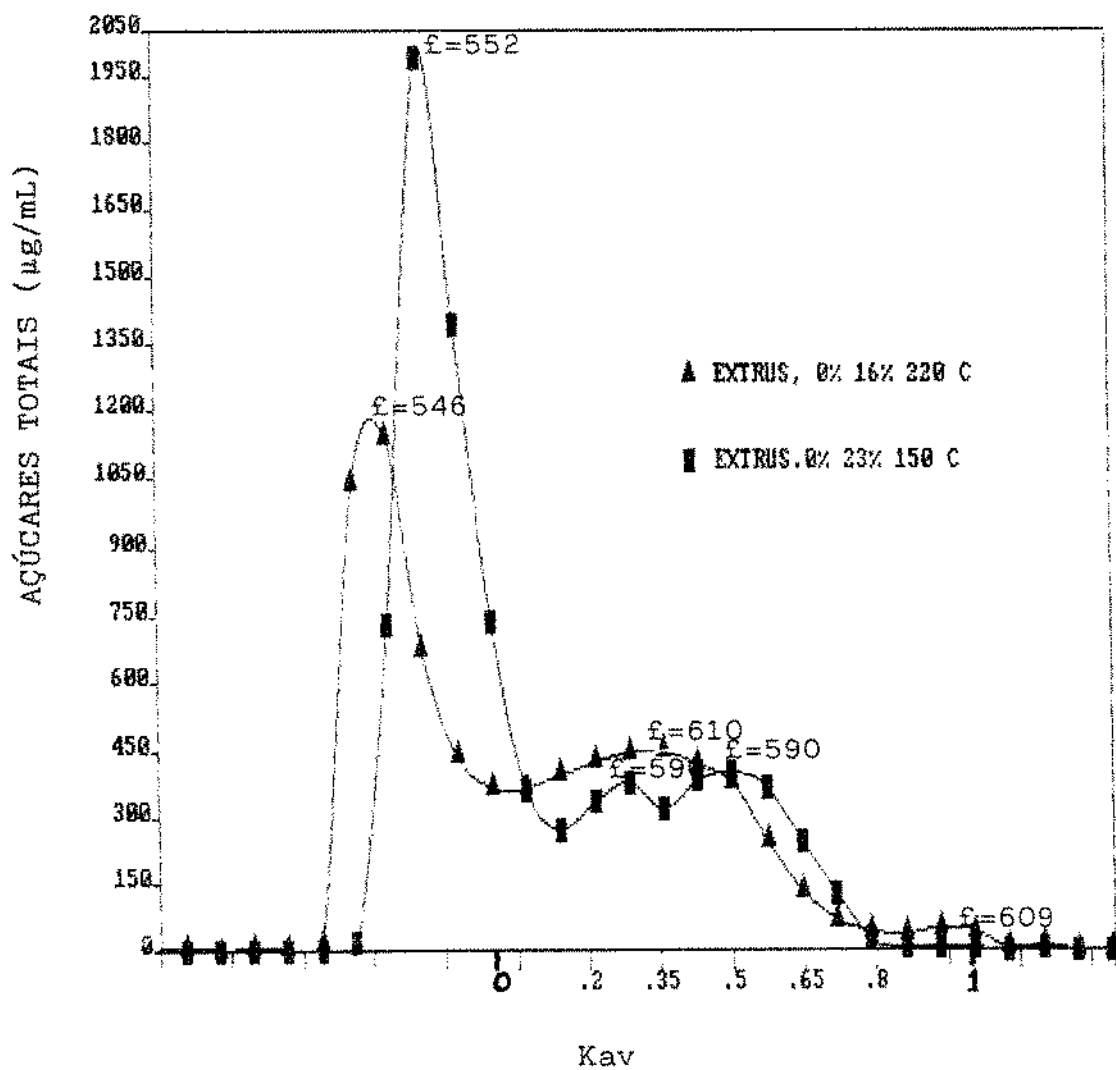


FIGURA 8.- Perfil de eluição do amido de milho extrusado a (▲) 16% de umidade e 220°C de temperatura de extrusão e (■) 23% de umidade e 150°C de temperatura de extrusão.

umidades e altas temperaturas de extrusão, como foi observado no experimento.

A Figura 9 mostra os perfis de eluição das frações solúveis e insolúveis em água da amostra extrusada com 23% de umidade e a 150°C. Na fração solúvel em água há uma nítida separação entre os picos da amilopectina ($k_{av} \ll \text{zero}$; λ_{max} 542 nm) e da amilose (k_{avs} 0,356; 0,503 e λ_{max} 590). Não foram observadas diferenças significativas entre os k_{avs} das amiloses ou das amilopectinas, nas frações solúveis e insolúveis em água, indicando que o peso molecular destes polímeros nestas frações é similar. Entretanto, observou-se um maior conteúdo de polissacarídeos correspondentes a amilopectina ($k_{av} \ll \text{zero}$; λ_{max} 542 nm) e uma menor quantidade de amilose ($k_{av} = 0,359$; $\lambda_{\text{max}} = 610$ nm) na fração insolúvel em água. Por outro lado, na fração solúvel foi constatada proporções semelhantes de amilose e amilopectina, indicando que uma grande parte da amilopectina passa a ser solúvel em água após o processo de extrusão.

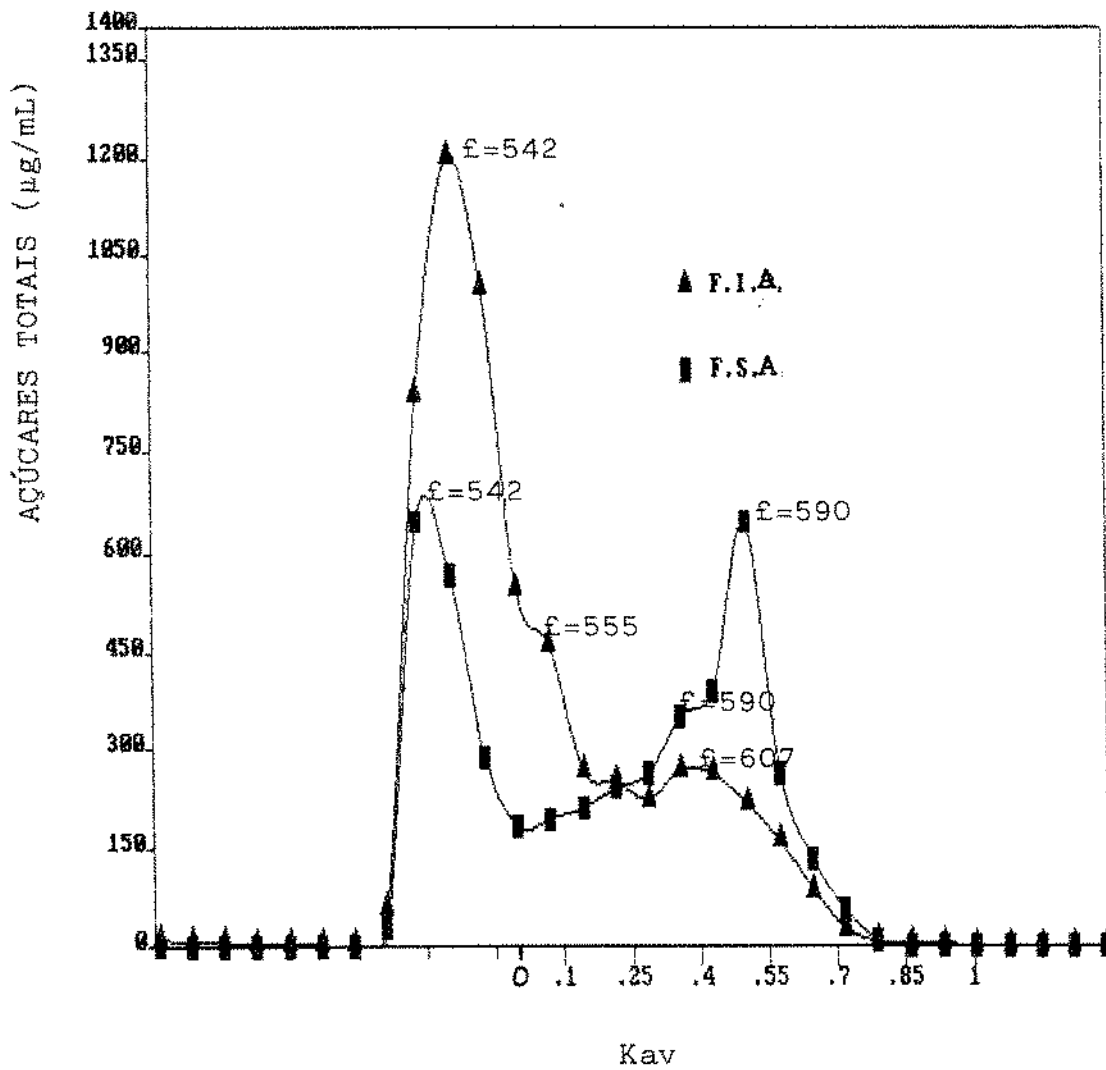


FIGURA 9.- Perfil de eluição das frações (FSA) solúveis (FIA) e insolúveis em água do amido extrusado a 23% de umidade e 150°C de temperatura de extrusão.

4. RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO NA PRESENÇA DE MONOGLICERÍDEOS E DAS SUAS FRAÇÕES SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS.

A Figura 10 apresenta os perfis de eluição das amostras extrusadas contendo 1,8% de monoglicerídeos. Nas condições de 16,00% de umidade e 150°C de temperatura de extrusão, os polímeros identificados pelo espectro de absorção máxima ($\lambda_{max} = 590-610$) como sendo amilose ($k_{av} = 0,50; 0,43$ e $0,23$) ou amilopectina ($\lambda_{max} = 540-555$) apresentaram k_{avs} menores que aqueles observados para estes compostos no amido de milho nativo (Figura 8). Estes resultados sugerem que, na presença de 1,8% de monoglicerídeos, as frações de amilose e amilopectina dos amidos extrusados apresentaram maiores volumes hidrodinâmicos. Isto pode ter ocorrido pela formação de complexos rígidos entre os componentes do amido e os monoglicerídeos que, desta forma, impediriam o enrolamento da amilopectina e amilose o que resultaria em um maior raio hidrodinâmico. Nos perfis de eluição do amido extrusado com 1,8% de monoglicerídeos, 23,00% de umidade e 220°C de temperatura de extrusão observou-se também a presença de um terceiro pico, identificado como amilopectina. Tal pico não foi observado no amido nativo e no extrusado a baixas umidades e temperaturas. O que sugere uma provável degradação da amilopectina nestas condições de extrusão. Para o amido extrusado a altas umidades e temperaturas observou-se apenas um pico de menor peso molecular (maior K_{av}), relativo à amilose, e não dois como foi observado com amido nativo e com aquele

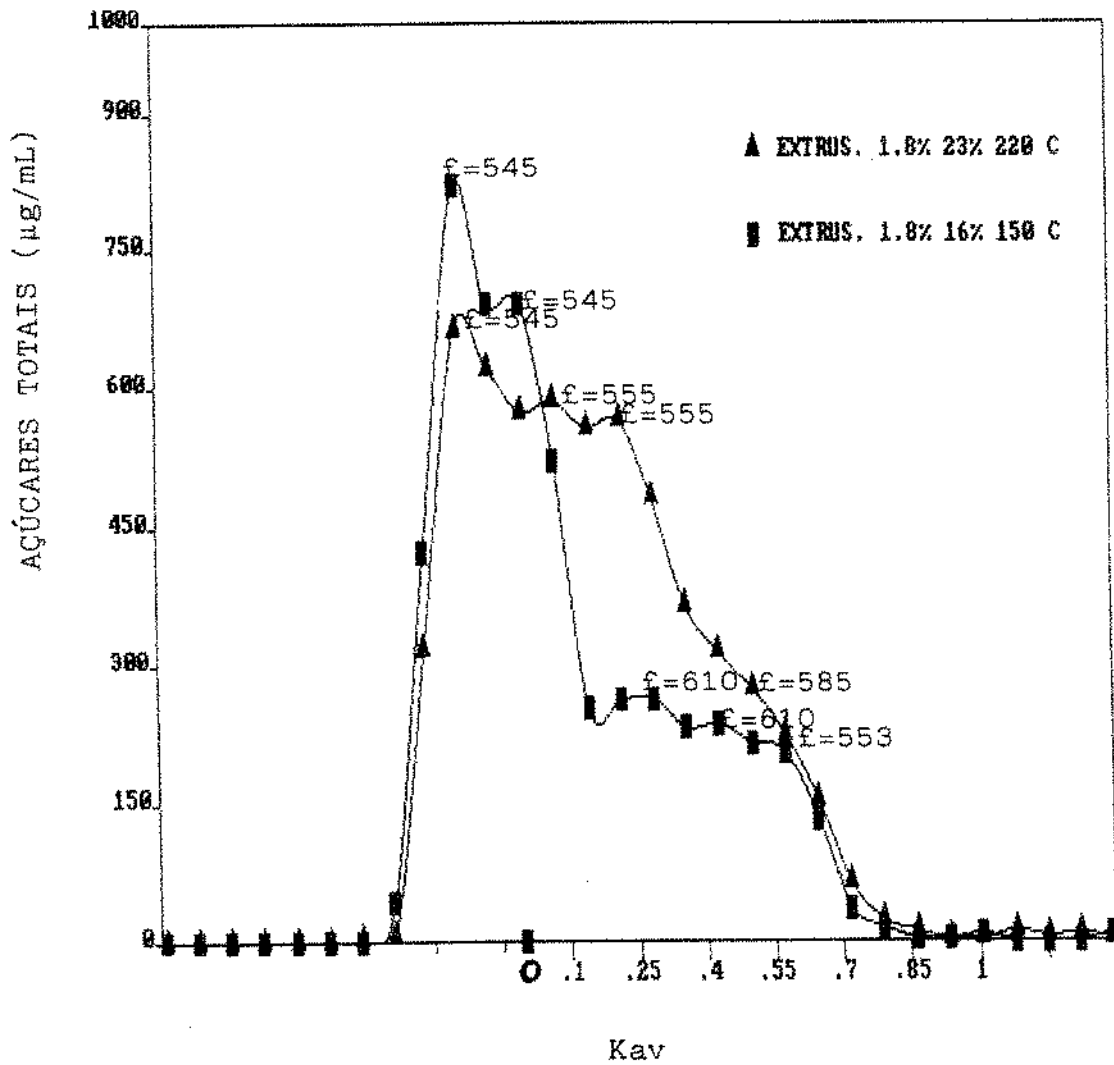


FIGURA 10.- Perfil de eluição do amido extrusado com 1,8% de monoglicerídeos, (▲) 23% de umidade, 220°C de temperatura de extrusão e (■) 16% de umidade, 150°C de temperatura de extrusão.

extrusado a 16,00% de umidade e 150°C de temperatura. É possível que neste caso tenha ocorrido uma maior degradação de amilose de maior peso molecular o que tornou similares os kavs das amiloses.

A Figura 11, mostra os perfis de eluição das frações solúveis e insolúveis em água das amostras extrusadas com 1,8% de monoglicerídeos, 23% de umidade e 220°C de temperatura. A fração insolúvel apresentou três picos; um com kav menor que zero ($\lambda_{max} = 545 \text{ nm}$) e outros com kavs de 0,216 ($\lambda_{max} = 582 \text{ nm}$) e 0,431 ($\lambda_{max} = 610 \text{ nm}$), que corresponderiam, respectivamente, a amilopectina, misturas de amilose e amilopectina e amilose pura. A fração solúvel em água também apresentou um perfil de eluição com três picos não bem resolvidos, com λ_{max} entre 545 e 565 nm. Os λ_{max} indicaram que os três picos seriam formados por amilopectina. Estes resultados mostraram que, na presença de monoglicerídeos, a fração correspondente à amilose forma um complexo insolúvel em água, à semelhança dos resultados anteriormente observados para ISA.

Os resultados da cromatografia em gel mostraram que a extrusão provocou um aumento de volume hidrodinâmico em algumas frações de amido extrusado. Estes resultados sugerem que durante o processo de extrusão, os componentes do amido são distendidos ou que, na presença de monoglicerídeos, os complexos formados com os monoglicerídeos impedem o enrolamento da amilose e da amilopectina. Por outro lado, a extrusão também provocou a degradação molecular da amilose e da amilopectina levando a formação de um número maior de picos, com Kav maiores, nos

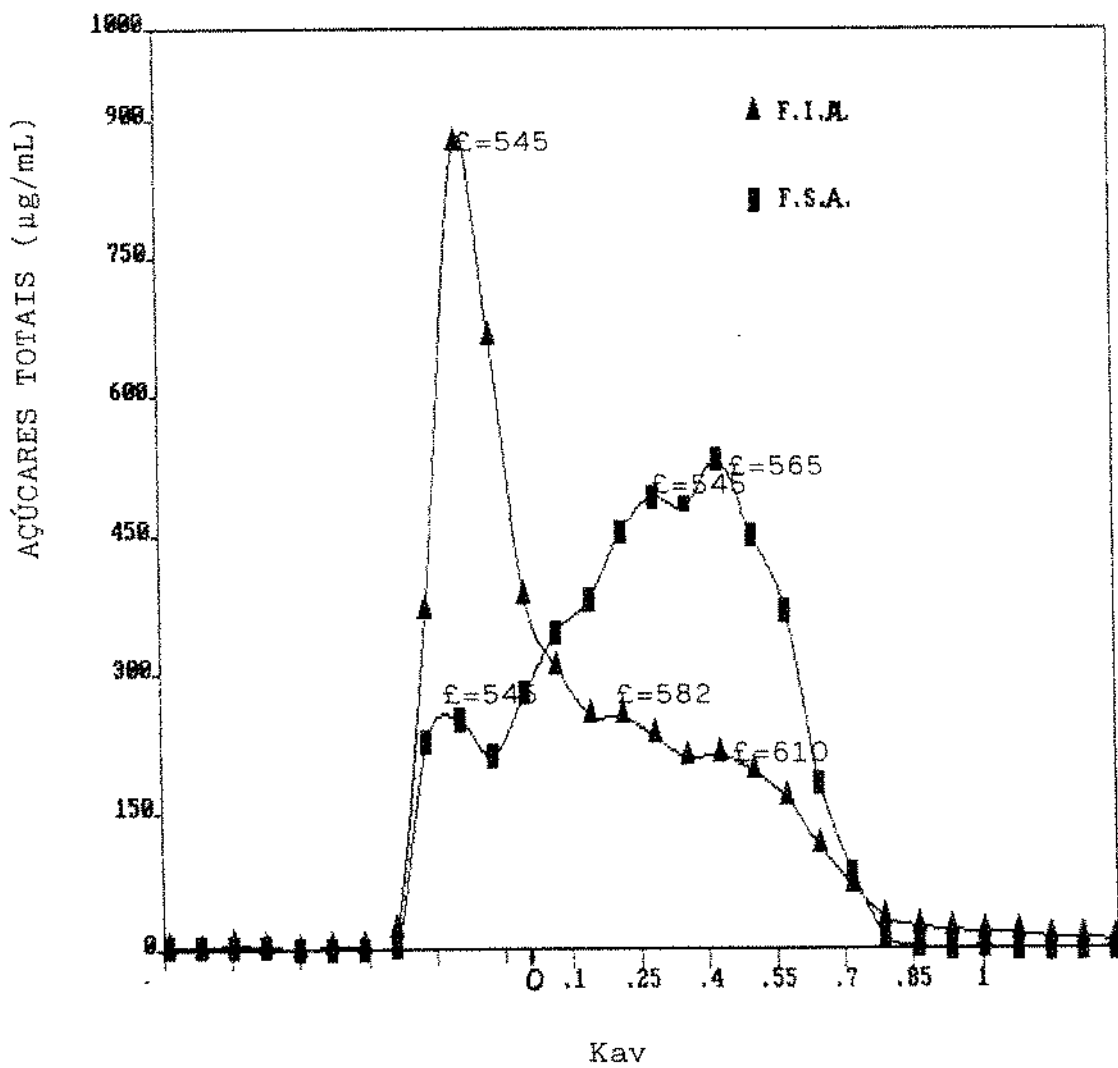


FIGURA 11.- Perfil de eluição das frações (FSA) solúveis e (FIA) insolúveis em água do amido extrusado a 1,8% de monoglicérides, 23% de umidade e 220°C de temperatura de extrusão.

amidos extrusados. Assim, dependendo das condições de extrusão usadas poderá prevalecer um ou outro efeito.

O aumento de volume hidrodinâmico, seja ele devido a distensão dos componentes do amido ou a formação de complexos entre esses componentes e monoglicerídeos, poderia explicar o aumento da VIS, para o amido extrusado. A degradação molecular seria responsável pela diminuição da VIS e EXP observada nos produtos extrusados.

A insolubilização da amilose verificada nos cromatogramas de permeação em gel das frações solúveis e insolúveis do amido extrusado, na presença de monoglicerídeos, confirmam a hipótese de que a formação de complexos entre amilose e monoglicerídeos seria responsável pelos decréscimos no ISA e pelos aumentos no IAA observados em determinadas condições de extrusão. A formação de complexos cristalinos entre componentes do amido e monoglicerídeos confirmam que os resultados obtidos para ICOM são decorrentes da formação de estruturas cristalinas do tipo V, típica dos complexos formados entre amilose e monoglicerídeos.

E. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

A Figura 12 mostra os difratogramas de raios X do amido de milho desengordurado característico do tipo A, com os picos mais resolvidos em ângulos de difração de $8,25^\circ$; $15,00^\circ$; $17,00^\circ$; $18,00^\circ$; $20,00^\circ$; $23,00^\circ$; $25,00^\circ$ e $26,50^\circ$ (Zobel, 1964). Na mesma figura encontra-se os difratogramas da amilopectina e de amilose fracionadas do amido de milho. O difratograma da amilopectina apresentou apenas um pico bem resolvido a $8,25^\circ$ e outros dois picos difusos a $17,00^\circ$ e $26,50^\circ$, enquanto que o difratograma da amilose apresentou apenas um pico menos intenso a $27,00^\circ$.

Os difratogramas de amidos extrusados na ausência de monoglicérides, com umidades de 16,00% ; 23,00% e temperaturas de 220°C e 150°C , respectivamente, são apresentados na Figura 13. Nesse mesmo gráfico, é mostrado, para efeito de comparação, o difratograma de amido desengordurado. Ambos difratogramas evidenciam alterações na estrutura cristalina do amido causadas pela extrusão. O difratograma do amido extrusado com 16,00% e 220°C não apresentou pico bem resolvido, indicando a presença de uma estrutura amorfa. Por outro lado, no gráfico do amido extrusado com 23,00% e 150°C , foi preservado o pico a $8,25^\circ$ e levemente os picos a $17,00^\circ$; $20,00^\circ$ e $26,50^\circ$. Estes resultados mostraram que os amidos extrusados a elevadas umidades e baixas temperaturas mantém uma certa cristalinidade nos grânulos, enquanto que aqueles extrusados a baixas umidades e altas temperaturas são praticamente amorfos. É possível que a 23,00% de umidade, a água tenha efeito lubrificante, impedindo a

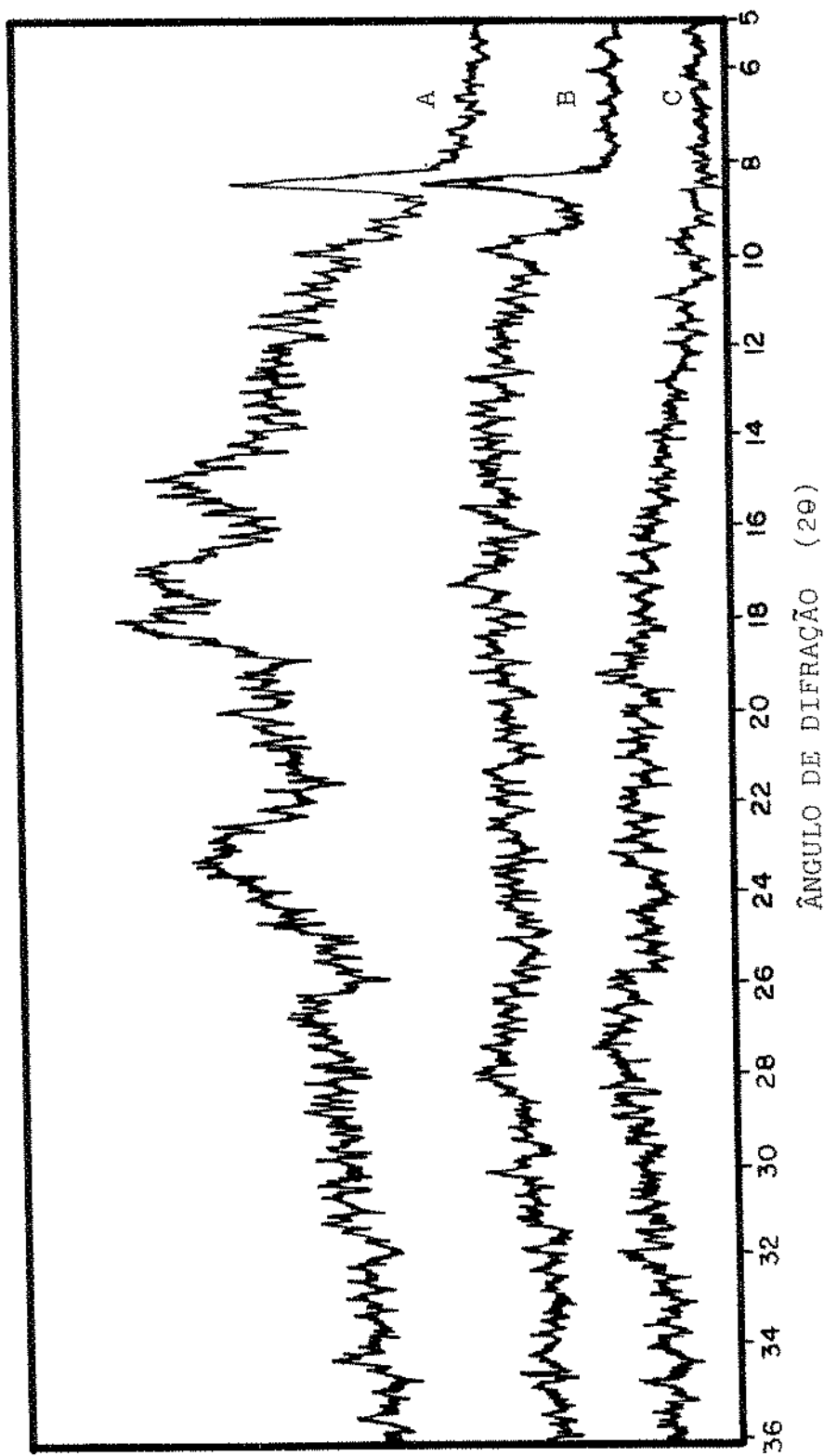


FIGURA 12. Difratoqramas: (A) do amido de milho desengordurado; (B) da amilo-
pectina do amido fracionado; e (C) da amilose fracionada.

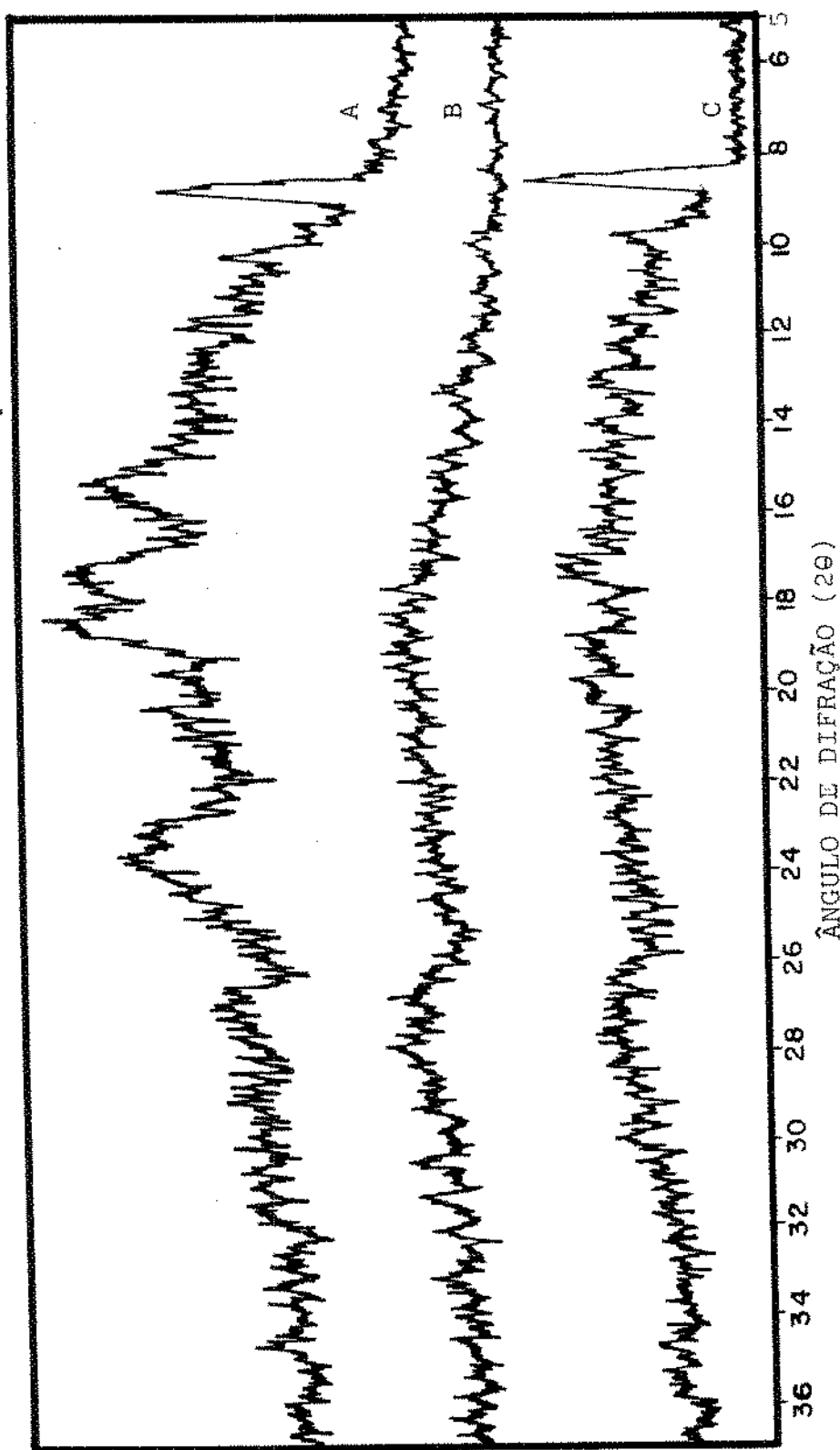


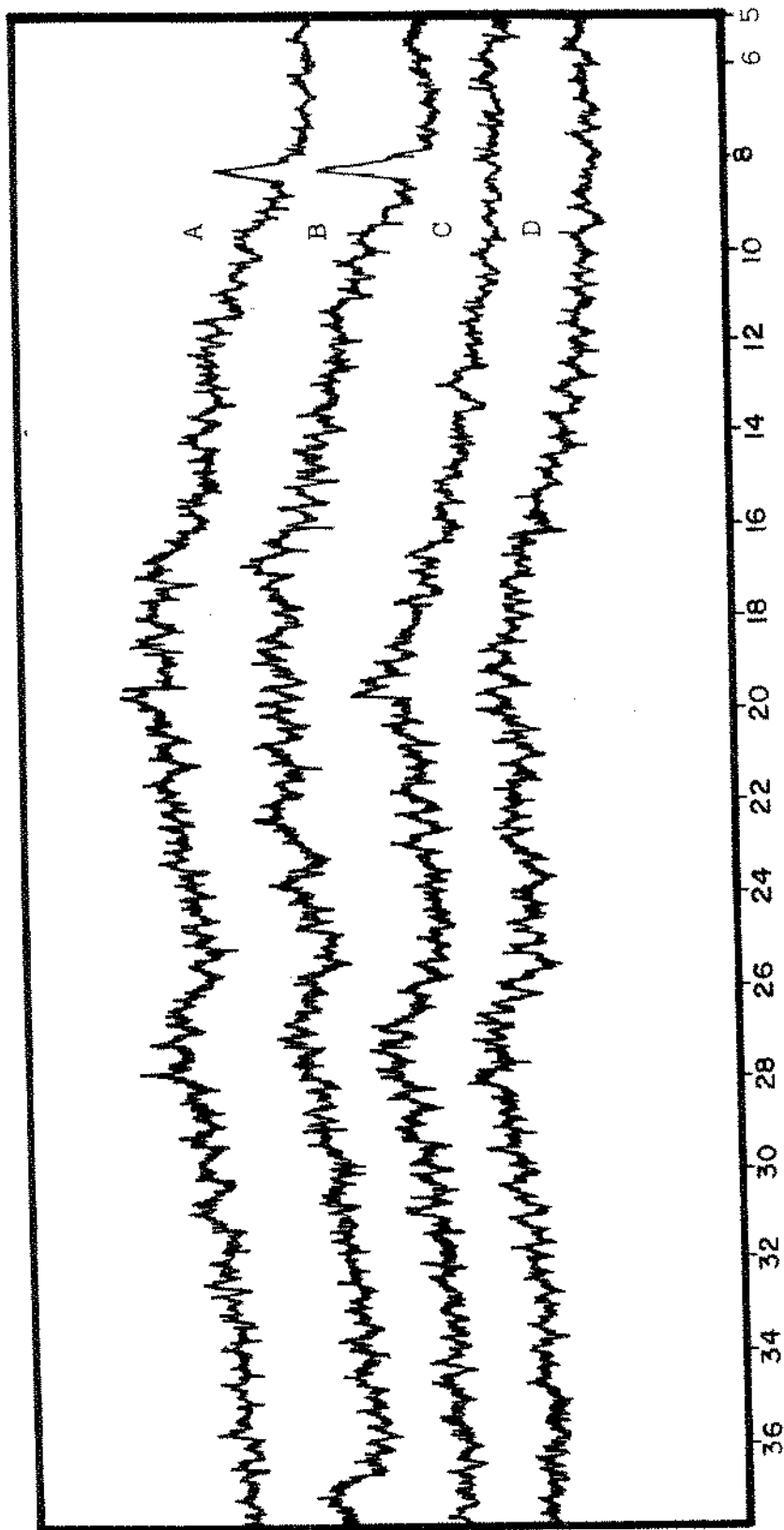
FIGURA 13. Difratoogramas: (A) do amido de milho desengordurado; (B) do amido extrusado com 16% de umidade e a 220°C; e (C) do amido extrusado com 23% de umidade e a 150°C.

destruição de estruturas cristalinas.

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X das frações solúveis e insolúveis do amido extrusado sem monoglicerídeos e com 23,00% de umidade, a 150°C. Tanto a fração solúvel quanto a insolúvel, têm difratogramas similares entre si e com aquele do amido extrusado, porém, os picos presentes são menos intensos que os do amido extrusado, nos mesmos ângulos de difração. Estes resultados indicaram que os polímeros presentes em ambas frações são muito semelhantes com relação à cristalinidade.

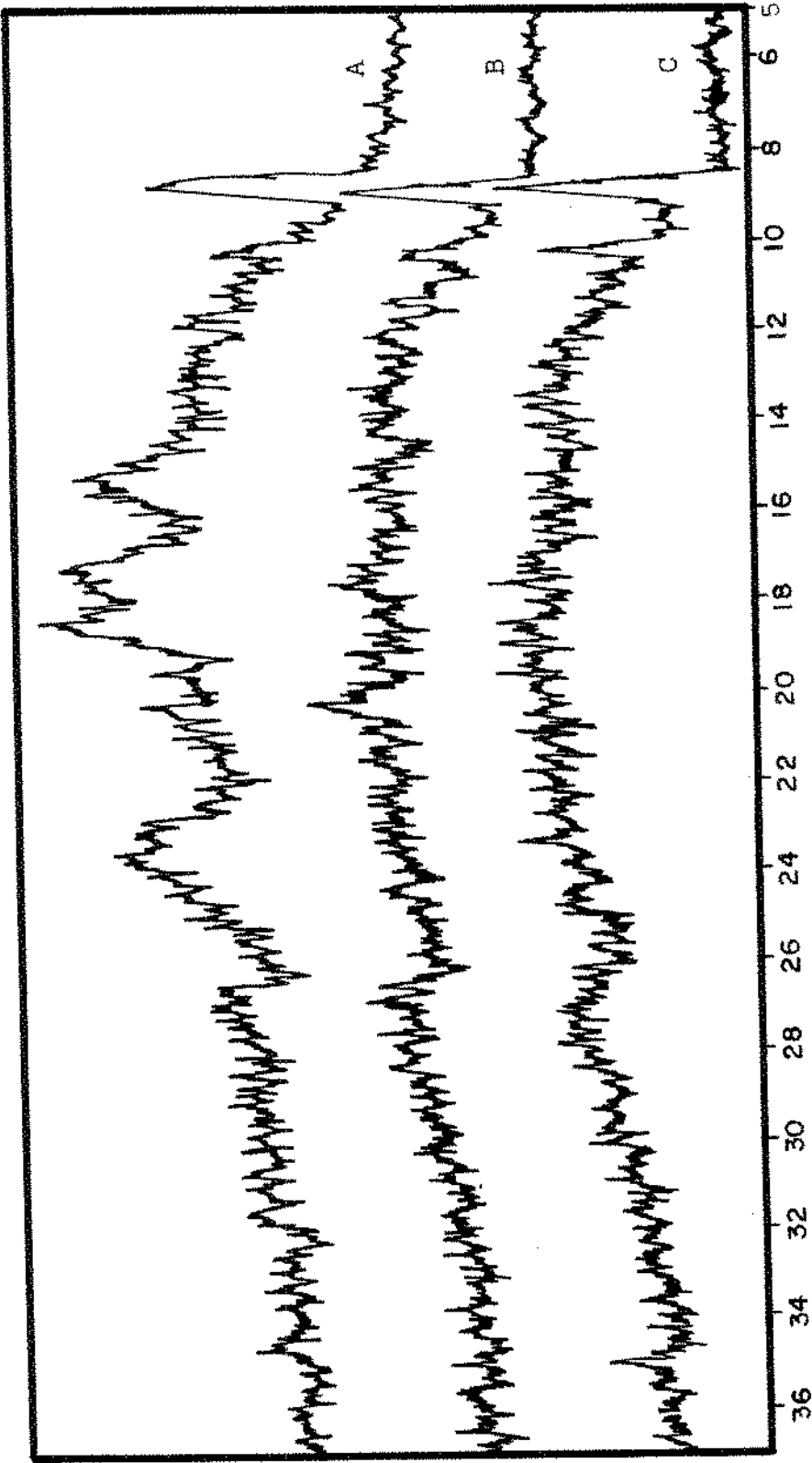
A Figura 15 apresenta difratogramas do amido extrusado com monoglicerídeos, na concentração de 1,8%. O amido extrusado com 16,00% de umidade e 150°C de temperatura apresentou picos de difração a 8,25°; 13,00°; 15,00°; 19,75° e 26,25° mostrando que, nestas condições de extrusão, o produto apresentou padrão cristalino semelhante ao do amido nativo desengordurado de milho. Comparando estes resultados com difratogramas de complexos de amilose e álcoois lineares e ramificados (Zobel, 1964) verifica-se a forte similaridade entre estes difratogramas, que podem ser classificados como do tipo V. O amido extrusado com 23,00% de umidade e 220°C de temperatura apresentou picos de difração a 8,25°; 17,00° e \approx 26,7° mostrando um padrão cristalino menos resolvido que o extrusado com 1,8% de monoglicerídeos e com baixos conteúdos de umidade e baixa temperatura (16,00%; 150°C).

Atraves desta análise de difração de raios X podemos observar que amidos extrusados com 1,8% de monoglicerídeos e a



ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2θ)

FIGURA 14. Difratoogramas das frações insolúveis (A) e solúveis (B), do amido extrusado nas condições de 23% de umidade e 150°C; e frações insolúveis (C) e solúveis (D) nas condições de 1,8% de monoglicérides, 23% de umidade e 220°C.



ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2θ)

FIGURA 15. Difratoogramas (A) do amido de milho desengordurado; (B) do amido extrusado com 1,8% de monoglicérides, 16% de umidade e a 150°C ; (C) do amido extrusado com 1,8% de monoglicérides, 23% de umidade e a 220°C .

baixas temperaturas e umidades apresenta estrutura cristalina que pode ser decorrente da preservação da estrutura original ou da formação de complexos cristalinos resultado da complexação de componentes de amido com os monoglicérides.

Os difratogramas de raios X das frações insolúveis e solúveis do amido extrusado com 1,8% de monoglicérides, 23,00% de umidade e 220°C (Figura 14) mostram que a fração insolúvel tem os picos de difração a 19,75°; 23,00° e 27,50° e a fração solúvel a 19,50°; 22,50°; 24,50° e 27,50°. Estes resultados mostraram que o padrão cristalino de fração solúvel é semelhante ao da insolúvel. Porém, na fração insolúvel, os difratogramas se apresentam mais resolvidos que na fração solúvel. Ambas frações do amido extrusado com monoglicérides não apresentaram o pico de difração a 8,25° observado no amido extrusado, do qual foram isoladas as frações. Estes resultados mostraram que a presença de monoglicérides, não só altera o padrão cristalino como também influencia a estabilidade entre os componentes do amido e os monoglicérides. Isso confirma que os resultados obtidos para ICOM são decorrentes da formação de estruturas cristalinas do tipo V, típico dos complexos formados entre amilose e monoglicérides.

CONCLUSÕES.

O estudo do efeito da adição de monoglicerídeos no processo de extrusão do amido de milho, mostrou que:

1. O amido de milho extrusado na presença de monoglicerídeos forma complexos que afetam as características físico-químicas e funcionais dos produtos extrusados. A formação destes complexos depende da temperatura, umidade de condicionamento e da concentração de monoglicerídeos.

2. A complexação máxima, ocorreu com 1,8% de monoglicerídeos, independentemente da temperatura e da umidade de condicionamento.

3. Para temperaturas menores que 175°C os resultados da EXP, FC, IAA, e ISA mostraram que aumentos na concentração de monoglicerídeos favorecem a formação de complexos entre os componentes do amido e os monoglicerídeos, e que os aumentos da umidade não favorecem a complexação.

4. O decréscimo da VIS para 1,8% de monoglicerídeos e umidades de condicionamento menores que 17,48% podem ser decorrentes ou da formação de complexos rígidos susceptíveis às forças de cisalhamento ou do menor raio hidrodinâmico, resultante da maior estabilidade do complexo amido-monoglicerídeo.

5. Os acréscimos dos valores da FC, IAA e VIS e decréscimos dos valores da EXP, ISA e ICOM para maiores teores de monoglicerídeos e de água durante o processo de extrusão do amido de milho mostraram que estes compostos, funcionando como

lubrificantes, evitam o desenvolvimento de forças de cisalhamento e degradação molecular do amido.

6. O aumento da temperatura de extrusão produziu um maior desenvolvimento das forças de cisalhamento e, conseqüentemente, aumentou a degradação do grânulo de amido. Este resultado foi evidenciado pelos decréscimos nos valores de IAA, VIS, e ICOM, e pelos acréscimos nos valores de EXP, FC, e ISA.

7. A extrusão provocou um aumento do volume hidrodinâmico de algumas frações do amido extrusado. Isto sugere que, durante o processo de extrusão, os componentes seriam distendidos, ou, complexos seriam formados, quando em presença de monoglicerídeos, o que impediria o enrolamento da amilose e da amilopectina. Por outro lado, a extrusão também provocou a degradação molecular da amilose e da amilopectina promovendo o aparecimento de um número maior de picos (com maior K_{av}) nos amidos extrusados. A degradação da amilopectina, em presença de altas concentrações de monoglicerídeos, seria o resultado da formação de complexos rígidos que, para altas temperaturas, são susceptíveis a quebra.

8. A análise por cromatografia de permeação em gel das frações solúveis e insolúveis do amido extrusado mostrou que a extrusão do amido, na ausência de monoglicerídeos, provocou a solubilização de parte da amilopectina e, na presença de monoglicerídeos, a insolubilização da amilose.

9. O processo de extrusão, dependendo das condições operacionais, modificou a estrutura cristalina do amido do tipo A para estruturas semelhantes às do tipo V ou amorfas. A

estrutura amorfa foi produzida tanto a altas temperaturas e baixos teores de umidade como a altas temperaturas e umidades e na presença de 1,8% de monoglicéridos. A preservação e formação de estruturas cristalinas ocorreram a baixas temperaturas e altas umidades e também a baixas temperaturas e umidades, na presença de 1,8% de monoglicéridos.

VI. BIBLIOGRAFIA.

1. A. A. C. C. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemist. 7 ed St. Paul, Minnesota, 1969 V 1 e 2.
2. ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. F. and GRIFFIN, E. L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Sci. Today* 14 (4) 1969a.
3. ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. F. and GRIFFIN, E. L. Roll and extrusion cooking of grain sorghum grits. *Cereal Sci. Today* 14 (72) 1969b.
4. ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F. and PEPLINSKI, A. J. Gelatinization of corn grits by roll extrusion cooking and steaming *Staerke* 22(4) 1970, 130-135.
5. ANDERSON, R. A.; PFEIFER, V. F.; BOOKWALTER, G. and GRIFFING, E. L. Instant C. S. M. food blends for worldwide feeding *Cereal Sci. Today* 16 (5) 1971.
6. ANKER, C. A. and GEDDES, W. F. Gelatinization studies upon wheat and other starches with the amilograf. *Cereal Chem.* 21, 1949, 335-360
7. BANKS, W. & GREENWOOD, C. T. Viscosity and sedimentation studies on amilose in aqueous solution. Further evidence for non helical character. *European Polymer J.* 5, 1969, 649
8. BATRES, L. V. and WHITE, P. J. Interaction of amylopectin with monoglycerides in model systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (12) 1986, 1537-1540.

9. BEAN, M. L. and OSMAN, E. M. Behavior of starch during food preparation II Effects of different sugars on viscosity and gel strength of starch pastes. *Food Research* 24 (6) 1959, 665-671.
10. BECHTEL, W. G. Study of some paste characteristics of starches with the corn industries viscometer. *Cereal Chem.* 24, 1947, 200-213.
11. BECHTEL, W. G. Examination of starch dispersions with the phase microscope. *Cereal Chem.* 28(1) 1951, 29.
12. BELDEROK, B and SHAFER, W. Investigations of bread crumb structure by the scanning electron microscope *Mthlet Mischfuttertechnik.* 112(19) 1975, 251-254.
13. BENDER, F. E.; KRAMER, A.; KARAM, G. Response surface techniques in: *System analyses for the food industry* Westport Connecticut, USA, AVI p 121-193.
14. BILIADERIS, C. G.; GRANT, D. R. & VOSE, J. R. Molecular weight distributions of legume starches by gel chromatography. *Cereal Chem.* 56 (5), 1979, 475-479.
15. BILIADERIS, C. G.; PAGE, C. M.; MAURICE, T. J. On the multiple melting transitions of starch/monoglyceride systems. *Food Chemistry* 22, 1986, 279-295.
16. BIRDSALL, J. J. Principal sources of complex carbohydrates *Cereal Foods World* 31(2) 1986, 876.
17. BULPIN, P. V.; WELSH, E. J. and MORRIS, E. R. Physical characterization of amilose-fatty acid complexes in starch granules and in solution. *Starch/Starke* 34(10) 1982, 335-339.

18. CAMPBELL, A.M. and BRIAND, A.M. Wheat starch pastes and gels containing citric acid and sucrose. *Food Research* 22(4) 1957, 358.
19. CARLSON, T.L.G.; LARSSON, K.; NGUYEN, N.D. and KROG, N.A. Study of the amylose-mono-glyceride complex by Raman-Spectroscopy. *Starke* 31(7) 1979, 222.
20. CERVONE, N.W. ; HARPER, J.M. Viscosity of and intermediate moisture dough. *J. Food Proc. Eng.* 2(1)1978, 83-85.
21. CHARBONNIERE, R. DUPRAT, F. and GUILBOT, A. Changes in various starches by cooking-extrusion processing II Physical structure of extruded products. *Cereal Sci. Today* 18(1973), 9.
22. CHIANG, B.Y. and JOHNSON, J.A. Gelatinization of starch in extruded products. *Cereal Chem.* 54(3) 1977b, 436-443.
23. CIACCO, C.F.; CRUZ,R. Fabricação de Amido e sua Utilização. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Governo do Estado de São Paulo-Brasil (1982).
24. CINQUETTI, M. Composizione chimica della farina di mais Cap. 25 L'Endustria del mais. Pinerolo, Italia, Chiriotti Ed 1972.
25. COCHRAN, W.G. & COX, G.M. *Experimental designs* 2.ed., New York, John Wiley, 1957, 611.
26. COLONA, P.; BULEAN, A. and MERCIER, C. Pisun sativum and vicia faba carbohydrates : Structural studies of starches *Journal of Food Science* 46, 1981, 88.
27. COLONA, P. & MERCIER, C. Macromolecular modification of manioc starch components by extrusion-cooking with and

- without-lipids. *J. Carbohydrate Polymers* 3(1983), 87-108.
28. COLLISON, R. Swelling and gelation of starch. Chap. V. in :
Starch and its derivatives Ed by RADLEY, J.A. 1^a Ed.
 Chapman and Hall Ltd. London 1968.
 29. COLLISON, R. Starch retrogradation. Chap.VI, In.: *Starch and
 its derivatives*. Ed. by RADLEY, J.A. 1^a Ed. Chapman and
 Hall Ltd. London, 1968.
 30. CONWAY, H.F. Extrusion cooking of cereals and soybeans I
Food Prod. Dev. 15(2) 1971a, 27.
 31. CONWAY, H.F. Extrusion cooking of cereals and soybeans II
Food Prod. Dev. 5(3) 1971b, 14.
 32. CONWAY, H.F. and ANDERSON, R.A. Protein-fortified extruded
 food product. *Cereal Sci. Today* 18(1973), 94.
 33. COPPOCK, B.M.; COOKSON, M.A.; LANEY, D.H. and AXFORD, D.W.E.
 The role of monoglycerides in baking. *J. Sci. Food Agric.*
 5(1954), 8.
 34. DAVIES, T.; MILLER, D.C. and PROCTER, A.A. Inclusion
 complexes of free fatty Acids witch amylose.
Starch/Starke, 32 (5) 1980, 149-158.
 35. DAVIDSON, V.J.; PATON, D; DIOSADY, L.L. and LAROCQUE, G.
 Degradation of wheat Starch in a Single Screw Extruder:
 Characteristics of Extruded Starch Polymers. *J. of Food
 Science*, 49 (2), 1984, 453-458.
 36. DONOVAN, J.W. and MAPES, C.J. Multiple phase transitions of
 starches and Nägeli amilodextrins. *Starke* 32(6) 1980,
 190-193.

37. DUBOIS, M.; GILLES, K.A; HAMILTON, J.K.; ROBERTS, P.A. and SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* 28: (1956), 350.
38. EDELMAN, E.C. and CATHCART, W.H. Effect of surface-active agents on the softness and rate of staling of bread. *Cereal Chem.* 26(5), 1949, 345-358.
39. ELIASSON, A.C. Starch gelatinization in the presence of emulsifiers. *Starch/Starke*, 37 (12) 1985, 411-415.
40. ELIASSON, A.C.; LARSSON, R. and MIEZIS, Y. On the possibility of modifying the gelatinization properties of starch by lipid surface coating *Starch/Starke*, 33 (7) 1981, 231-235.
41. ELLASON, A.C.; CARLSON, T.L.G.; LARSSON, K. and MIEZIS, Y. Some effects of starch lipids on the thermal and rheological properties of wheat starch. *Starch/Starke*. 33 (4) 1981, 130.
42. FAUBION, J.M.; HOSENEY, R.C. & PAULA SEIB. Funtinality of grain components in extrusion. *Cereal Foods World*, 27 (1982), 213.
43. FREEMAN, J. E. and VERR, W. J. A rapid procedure for measuring starch paste development and its application to corn and sorghum starches. *Cereal Science Today*, 17 (1972), 46-53.
44. FRENCH, D. Chemistry and Biochemistry of Starch MTP. *International Review of Sci.* 5: 267-335, 1975.

45. FRENCH, D. in *Starch: Chemistry and Technology*, Ed. by R. L. WHISTLER, Academic Press, New York, 1984, 183.
46. GERMANI, R. ; CIACCO, C.F. and RODRIGEZ-AMAYA, D. B. Effect of sugar, lipids and type of starch on the mode and kinetics of retrogradation of concentrated corn starch gels. *Starch/Starke* 35 (11) 1983, 377-381.
47. GHIASI, K.; HOSENEY, R.C. and VARRIANO-MARSTSON, E. Gelatinization of wheat starch II Starch-surfactant interaction. *Cereal Chem.* 59 (2) 1982, 86.
48. HARPER, J.M. *Extrusion of Foods*. Boca Raton, CRC Press, 1981, V. 1 e 2.
49. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 8, (1973) 475-476.
50. HENIKA, R.G. & PALMER, G.M. *Response Surface Methodology*. In.: Annual Meeting. American Association of Cereal Chemists. New Orleans, AACC, 1976, 14.
51. HENNESEY, G.R.; STANSBYRY, M.F. & PERSEIL, R.M. USDA. Creates nutritive functional products. I. *Food Eng.* 43 (4) 1971, 71-74.
52. HILL, J.W.; HUNTER, G.M. A Review of Response Surface Methodology: A literature survey technometrics. 8 (4), 1966, 571-590.
53. HOLM, J.; BJORN, I.; OSTROWSKA, S.; ELIASSON, A.C.; ASP, N.G.; LARSSON, K. and LUNDQUIST, I. Digestibility of Amylose-Lipid Complexes in-vitro and in-vivo. *Starch/Starke*, 35 (9), 1983, 294.

54. HOOVER, R. and HADZIYEV, D. Characterization of potato starch and its monoglyceride complexes. *Starch/Starke*, 33 (9) 1981, 290-300.
55. KNIGHT, J.W. Starch Chap. I in: *The starch industry* Pergamon Press. 1969.
56. KNIGHTLY, W.H. The staling of bread—a review. *Bakers' Digest* 51 (5) 1977, 52-56.
57. KROG, N.; NYBOJENSEN, B. Interaction of monoglycerides in different physical states with amylose and their anti-firming effects in bread. *Journal of food technology* 5 (1970), 77-87.
58. KROG, N. Amylose complexing effect of food grade emulsifiers *Starch/Starke* 23 (6) 1971, 206-210.
59. KROG, N. Functions of emulsifiers in food systems. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (1977), 124.
60. KUGIMIYA, M.; DONOVAN, J.W. and WONG, R.Y. Phase transitions of amylose-lipid complexed in starch : a calorimetric study. *Starke* 32 (8) 1980, 265-270.
61. LAGENDIJK, J. and PENNING, H.J. Relation between complex formation of starch with monoglycerides and the firmness of bread. *Cereal Science Today* 15 (10) 1970, 354, 56 & 365.
62. LARSSON, K. "Surface-Active lipids in foods", *Monograph N^o 32*, p. 8, Society of Chemical Industry, London 1968.
63. LARSSON, K. and MIEZIS, Y: On the possibility of dietary fiber formation by interaction in the intestine between starch and lipids *Starch/Starke* 31 (9) 1979, 301-302.

64. LARSSON, K. Inhibition of starch gelatinization by amylose lipid complex formation *Starch/Starke* 32 (4) 1980, 125.
65. LEACH, W.H. Determination of intrinsic viscosity of starches *Cereal Chem.* 40 (6) 1963, 593.
66. LEACH, W.H. Gelatinization of starch. Chap. XII, in: *Starch Chemistry and Technology*. Vol. 1 Ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.F., Academic Press, N.Y. 1975.
67. LINDQUIST, I. Cold gelatinization of starch. *Starke* 31 (6) 1979, 195-200.
68. LINKO, Y.Y.; VOURINEN, V.; OLKKU, J. & LINKO, P. The effect of HTST-Extrusion on retention of cereal amylase activity and on enzymatic hydrolysis of barley starch. In: LINKO, P. & LARINKARI, J.; ed. *Food Process Engineering*. London, Applied Science Publishers, 1980 v 2, 210-223.
69. LINKO, P.; COLONNA, P.; MERCIER, C. HTST-Extrusion of cereal based materials. In: POMERANZ, Y. ed. *Advances in Cereal Science and Technology*. St. Paul, AACC, 1981 v 4, 145-235.
70. LONGLEY, R.W. and MILLER, B.S. Note on the relative effects of monoglycerides on the gelatinization of wheat starch. *Cereal Chem.* 48 (1) 1971, 81-84.
71. LORENZ, K. & JOHNSON, J.A. Starch hydrolysis under high temperatures and pressures. *Cereal Chem.* 49 (6) 1972, 616-628.
72. MALKKI, Y.; KERVINEN, R.; OLKKU, J. and LINKO, P. Effects of monoglycerides during cooking extrusion of wheat flour. Marcuse (Ed.), *Fats (Lipids) in: baking and extrusion*

lipid forum, Göteborg, 1984, 130-137.

73. MATTHEUS, R.L.; SHARPE, E.J. and CLARK, W.M. Some functional properties of processed corn meal as related to use in bread, beverages and porridges. *Cereal Sci. Today* 15 (1970), 208-210.
74. MATSUNAGA, A. and KAINUMA, K. Studies on the retrogradation of starch in starchy foods Part. 3. Effect of the addition of sucrose, fatty acid ester on the retrogradation of corn starch *Starch/Starke* 38 (1) 1986, 1-6.
75. MAXWELL, J.L. and ZOBEL, H.F. Model studies on cake staling *Cereal Foods World* 23 (1978), 124.
76. MAY, J.B. Wet milling: Process and products. Chapter 12 in: *Corn Chemistry and Technology*. STANLEY, A.W.; RAMSTAD, P.E., ed. by A.A.C.C. Inc. St. Paul Minnesota, USA, 1987.
77. MERCIER, C. and FEILLET, P. Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. *Cereal Chem.* 52 (3) 1975, 283.
78. MERCIER, C. Effect of extrusion cooking on potato starch using a twin screw French extruder. *Starke* 29 (2) 1977, 48
79. MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GALLANT, D. and GUILBOT, A. Structural modification of various starches by extrusion-cooking with a twin-screw French extruder pag. 153 In: BLANSHARD, J.M.V.; and MITCHELL, J.R. (eds.) *Polysacharides in food* Chapter 10. Butterworths. London 1979.

80. MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GREBAUT, J. and GUERIVIERE de la J.F. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioca starch. *Cereal Chem.* 57 (1) 1980, 4-9.
81. MIKUS, F.F.; HIXON, R.M. and RUNDLE, R.M. The complexes of fatty acids with amylose. *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946), 1115.
82. MONTGOMERY, E.M. and SENTI, F.R. Separation of amylose from amylopectin of starch by an extraction-sedimentation procedure. *J. Polymer. Sci.* 28 (1) 1958.
83. MOORE, W.P. Characterisation of extruded wheat flour. M. Sc. Thesis, Kansas State University, Manhattan, 1973.
84. MORRISON, R.W. and MILLIGAN, T.P. Lipids in maize starches Chapter 1 in *Maize : Recent progress in chemistry and technology*, Ed. by INGLETT, G.F. Academic Press. Inc. N.Y. E.E.U.U. 1982.
85. MOTTERN, H.H.; SPADARO, J.J. & GALLO, A.S. Cooking-extrusion expansion of rice. *Food Technol.* 23 (4) 1969, 567-569.
86. OLKKU, J.; HASSINEN, H.; ANTILA, J.; POHJANPOLO, H. and LINKO, P. Automation of HTST-Extrusion cooker. In: *Food Process. Engineering Vol I Food Processing Systems*. LINKO, P.; MALKKI, Y.; OLKKU, J. and LARINKARI, J. Eds. Applied Science Publishers, London, UK. 1980, 777.
87. OSMAN, E.M.; LEITH, S.J.; and FLES, M. Complexes of amylose with surfactants. *Cereal Chem.* 38 (1961), 449.
88. OWUSU-ANSAH, J.; VAN de VOORT, F.R. and STANLEY, D.W. Physicochemical changes in corn starch as a function of

- extrusion variables. *Cereal Chem.* 60 (4) 1983, 319-324.
89. OWUSU-ANSAH, J.; VAN de VOORT, F.R. and STANLEY, D.W. Effect of extrusion variables on product moisture and extrusion crystallinity of corn starch *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 15 (4) 1982b, 257.
90. POMERANZ, Y. Chapter 2. in: *Functional properties of food components* Academic Press Inc. (London) Ltd. 1985.
91. ROGOLS, S. Starch modifications: A view into the future. *Cereal Foods World* 31 (2) 1986.
92. RUNDLE, R.E. and EDWARDS, F.C. The configuration of starch in the starch-iodine complex IV. An X-Ray diffraction investigation of butanol precipitated amylose. *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943), 2200.
93. RUNDLE, R.E. and FRENCH, D.J. The configuration of starch and the starch-iodine complex. II. Optical properties of crystalline Starch Fractions. *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943), 558.
94. SAIR, L Heat moisture treatment of starch. *Cereal Chem.* 44 (1967), 8-16.
95. SCHOCH, T.J. and ELDER, A.L. Starches in the food industry. *Advances in Chemistry Series* 12 (1955), 21-34.
96. SMITH, J.R. Viscosity of starch pastes. Chap. 30 in: *Methods in Carbohydrate Chemistry* Vol IV, Ed. by WHISTLER, R.L. Academic Press, N.Y. and London (1964).
97. STUTE, R. and KONIEEZNY-JANDA, G. DSC. Investigations of starches Part II Investigations on amylose lipid complexes. *Starke* 35 (1983), 340.

98. SULLIVAN, J.W. and JOHNSON, J. A. Measurement of starch gelatinization by enzyme susceptibility. *Cereal Chem.* 41 (1964), 73-79.
99. TAKEO, K.; TOKUMURA, A. and KUGE, T. Complexes of starch and its related materials with organic compounds Part X. X-ray diffraction of amylose-fatty acid complexes *Starke* 25 (11) 1973, 357.
100. VAN LONKHUYSEN,; BLANKESTIJN, J. Influence of monoglycerides on the gelatinization and enzymatic Break down of wheat and cassava starch. *Starke* 28 (7) 1976, 227-232.
101. VAN de KAMER, I.H.; VAN GINKEL, L.L. Rapid determination of crude fiber in cereals. *Cereal Chem.* 29 (4) 1952, 239-251.
102. WOOTTON, J.C.; HOWARD, N.B.; MARTIN, J.B.; Mc OSKER, D.E. & HOLME, J. The role of emulsifiers in the incorporation of air into layer cake batter systems. *Cereal Chem.* 44(3) 1967, 333-343.
103. WOTOCKI, C.E.; WELSH, S.D.; RAPER, N. and MARSTON, R.M. Recent trends and levels of dietary sugars and other caloric sweeteners. page 5 in: *Metabolic effects of utilizable dietary carbohydrate.* DEKKER, M. Inc. New York, N.Y. and Basel, Switzerland 1982.
104. WREN, J.J. Surface-active lipids in foods. *Monograph 32* (1968), 158 Society of Chemical Industry, London.
105. YASUMATSU, K. and MORITAKA, S. Changes of characteristics of starch during gelatinization in the presence or

absence of fatty acid J. Food Sci. 29(2) 1964, 198.

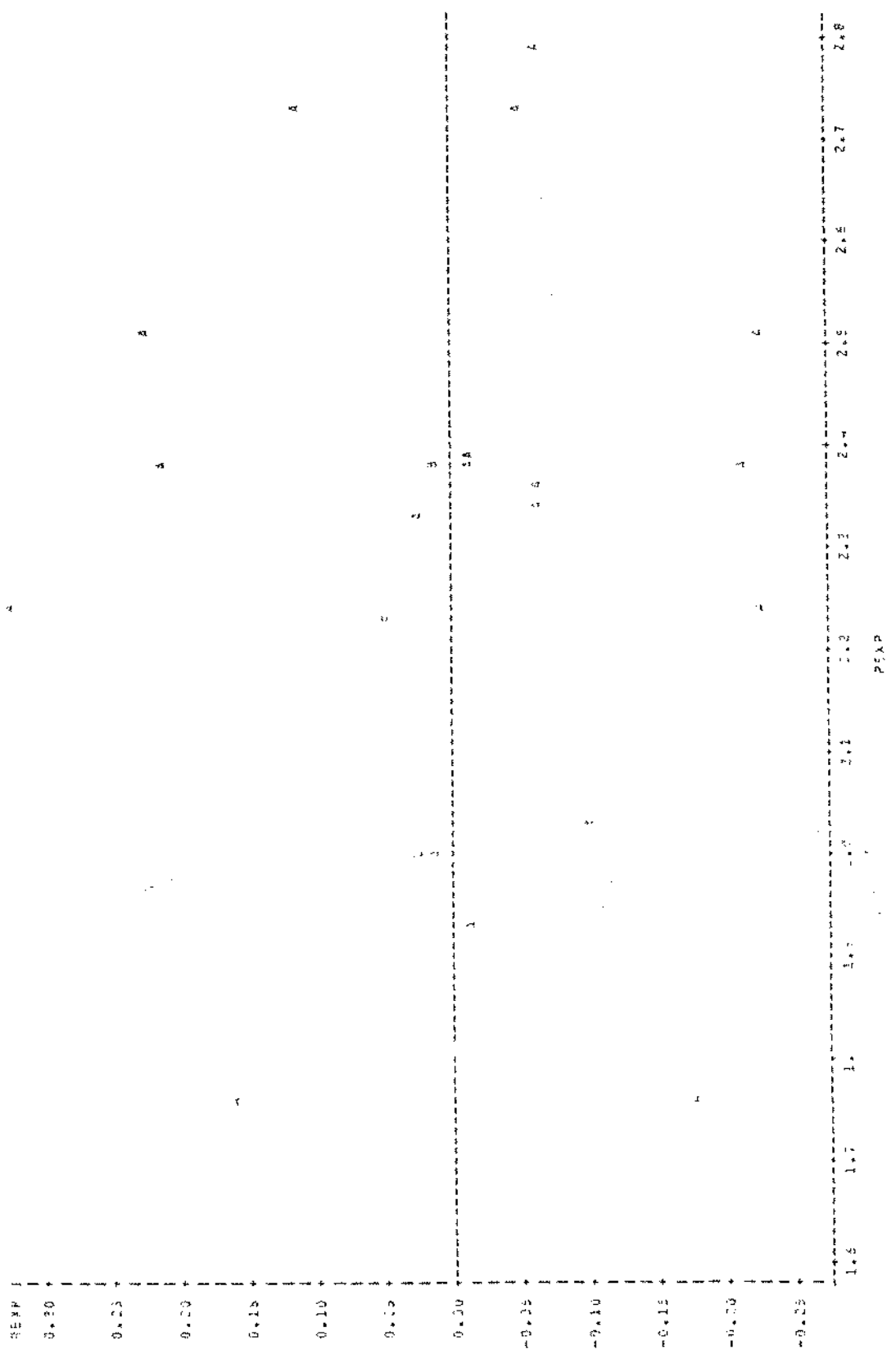
106. ZOBEL, H.F. in: "Methods in carbohydrates chemistry" Vol. IV, Academic Press. N.Y. (USA), 1964, 109-113.

APENDICE

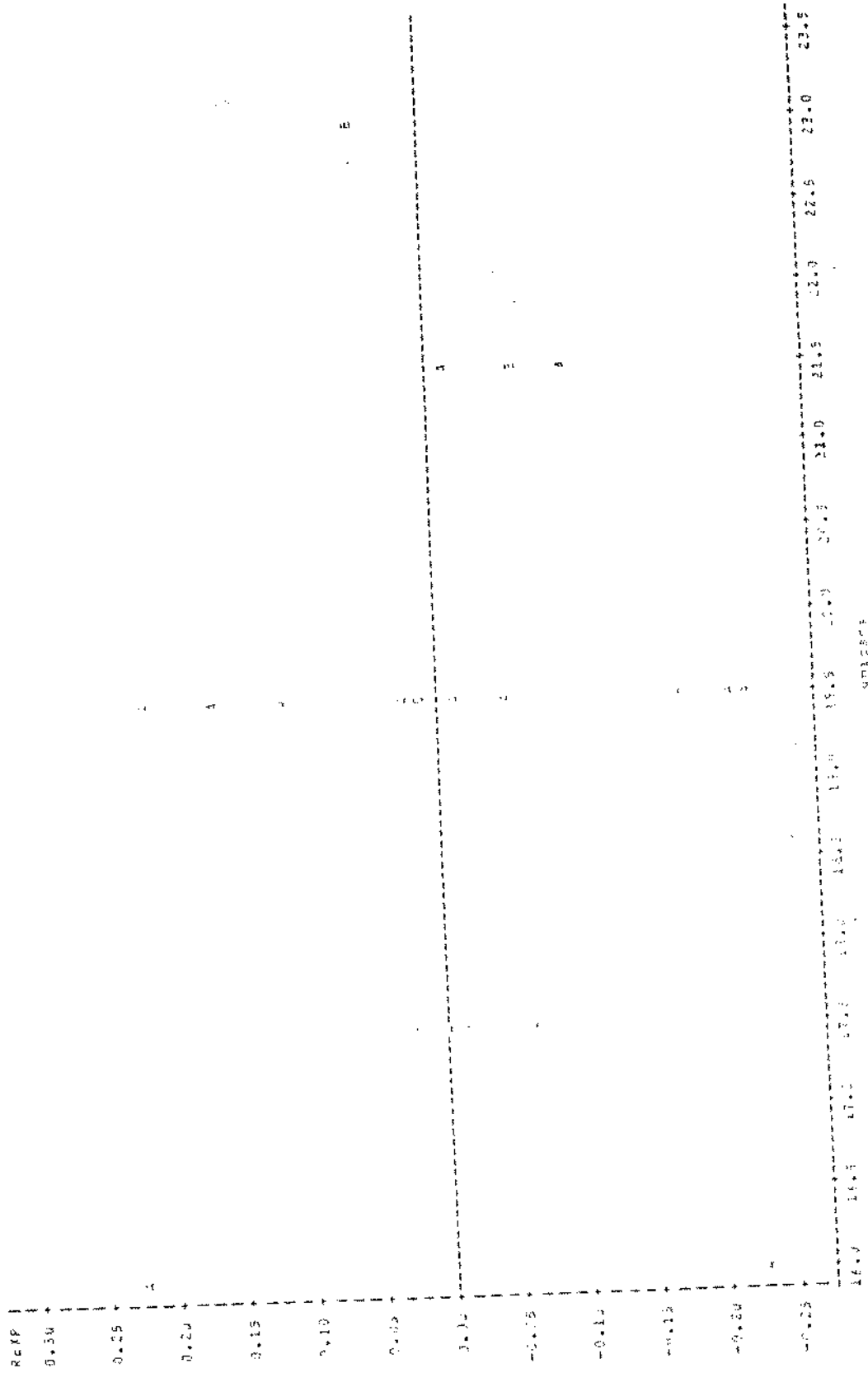
Gráficos representativos dos resíduos em função da probabilidade das propriedades tecnológicas do amido extrusado (EXP, FC, IAA, ISA, VIS e ICOM) e das condições operacionais de extrusão (Temperatura, Umidade e Concentração de monoglicerídeos).

SAS

PLCT OF PERMPRES LEGEND: A = 1 B = 2 C = 3 D = 4



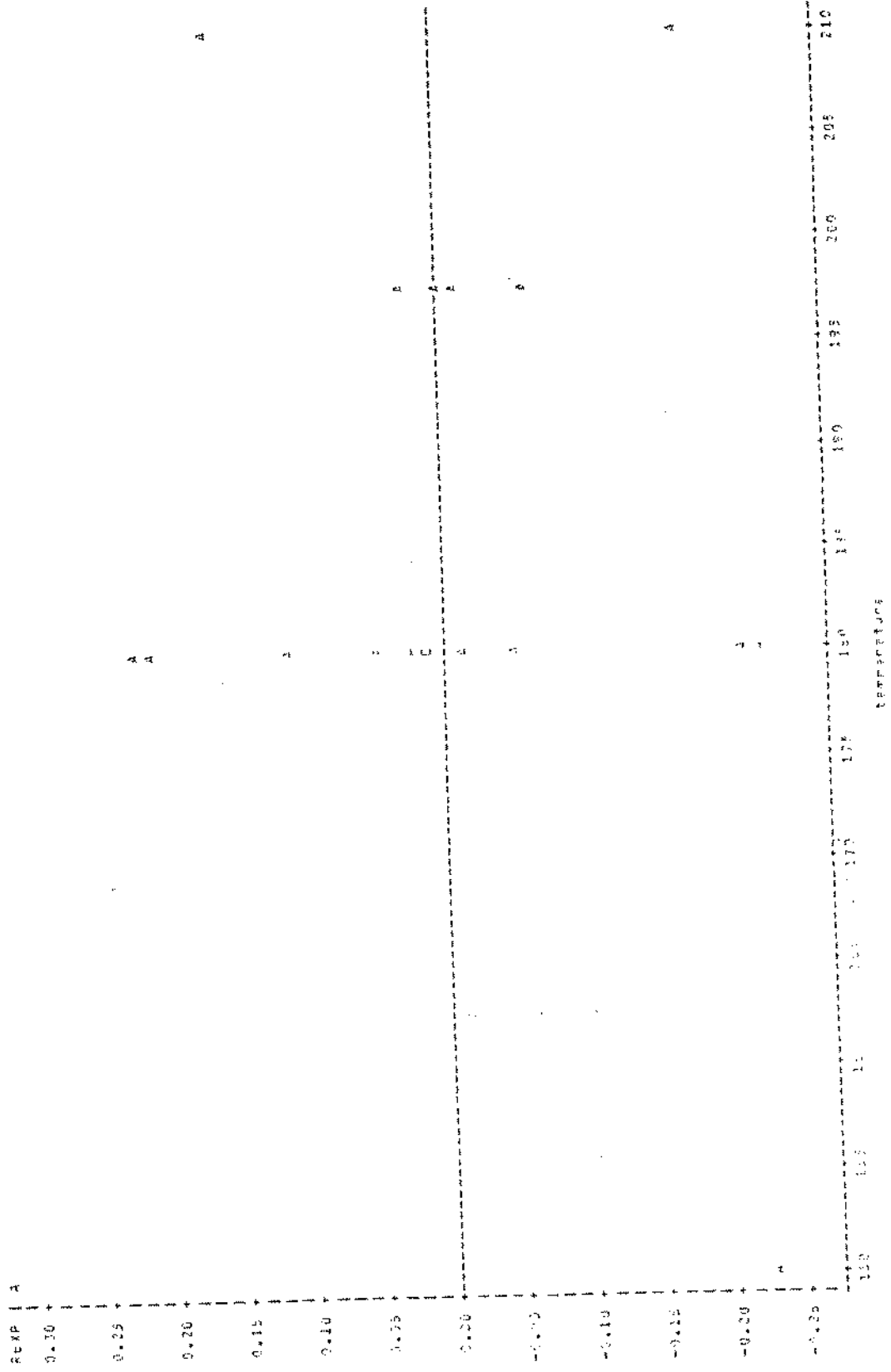
5-5
 SCOT R 10000 LEGEND: 1 = 1 OPS, 2 = 2 OPS, ETC.



UNITS

SAS

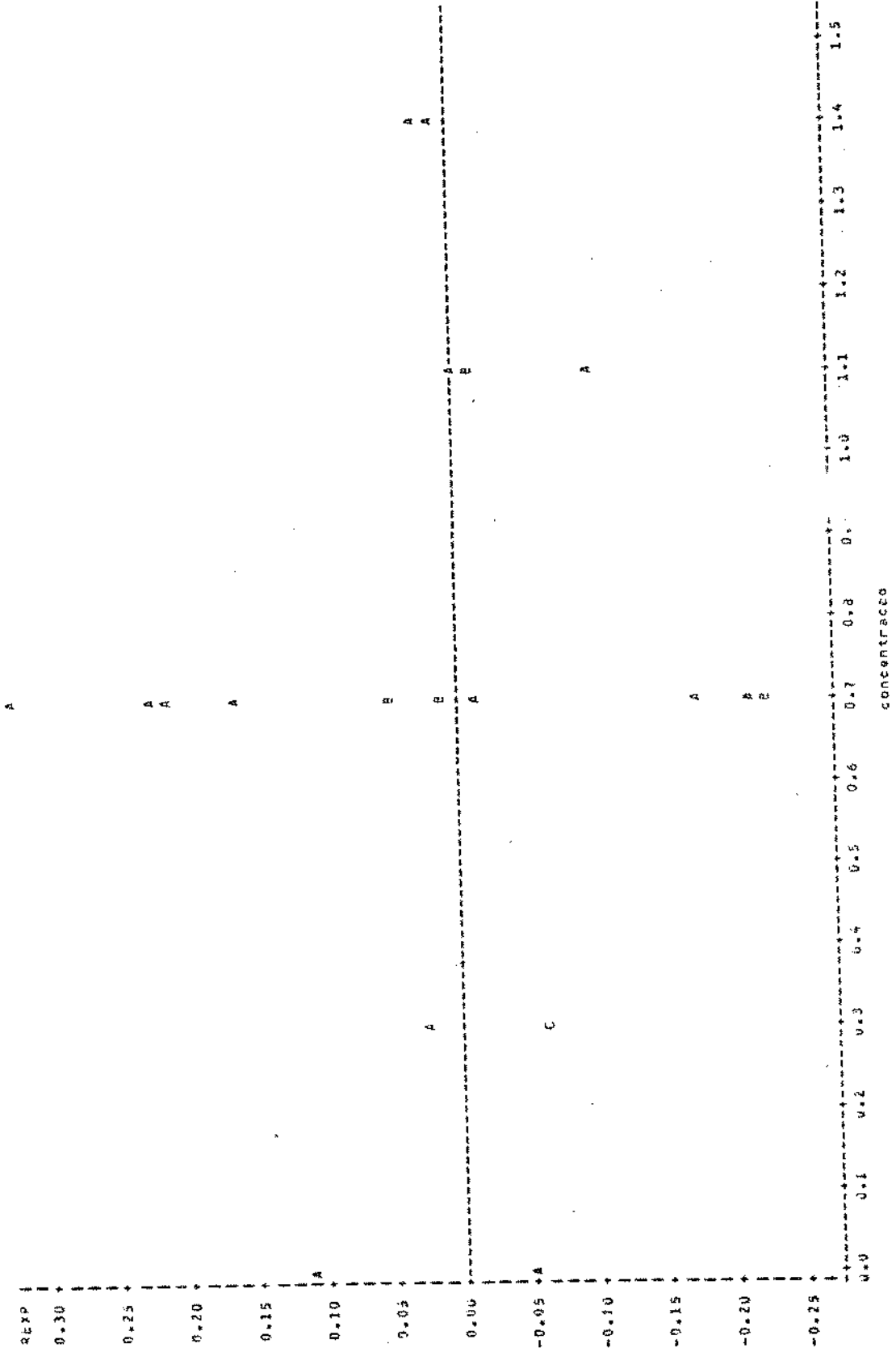
PLT OF TEMPAT LEGEND: 1 = 1 OBS, 2 = 2 OBS, 3 = 3 OBS, 4 = 4 OBS, 5 = 5 OBS



□

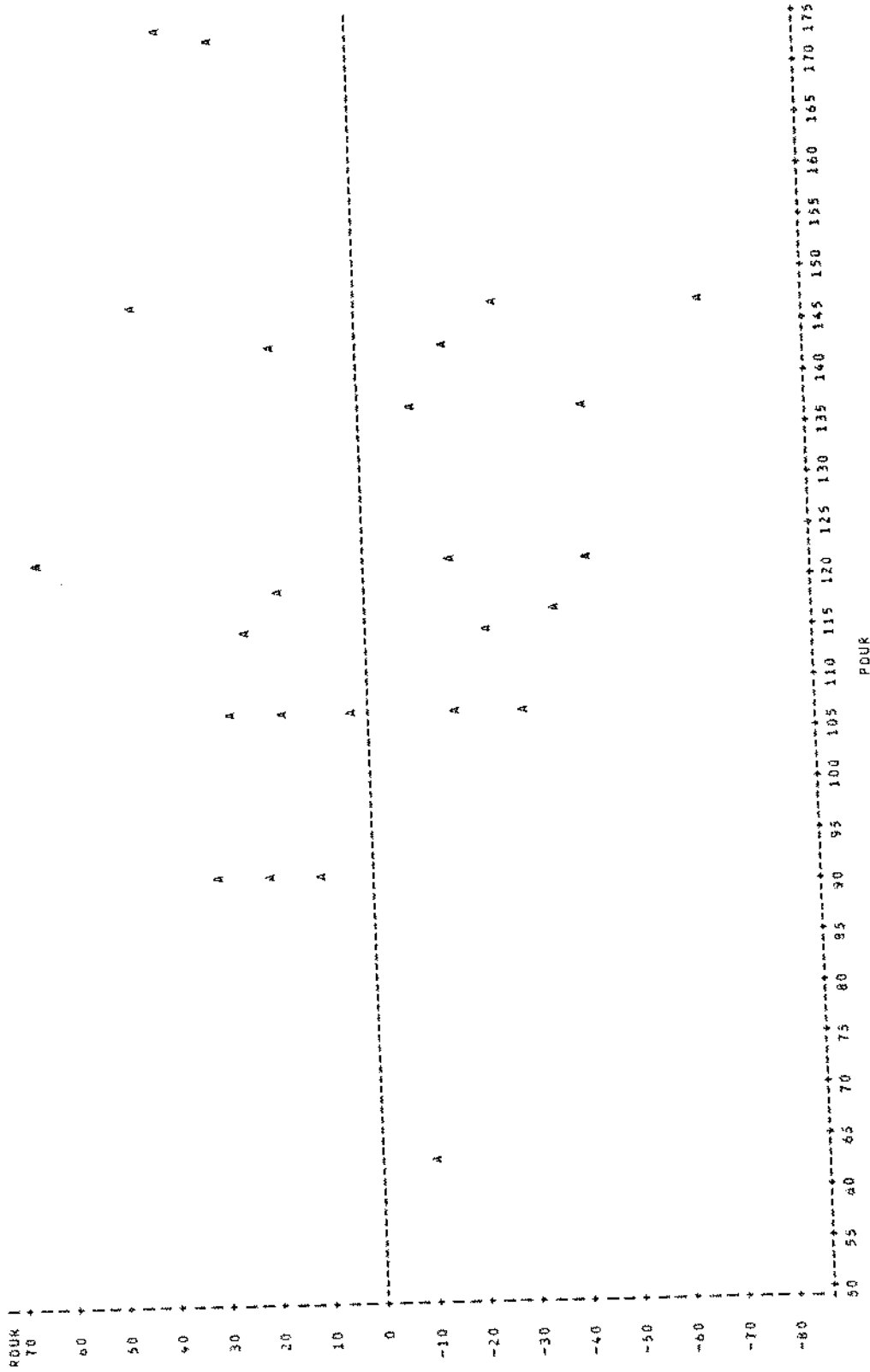
SAS

PLOT OF READ*AC LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



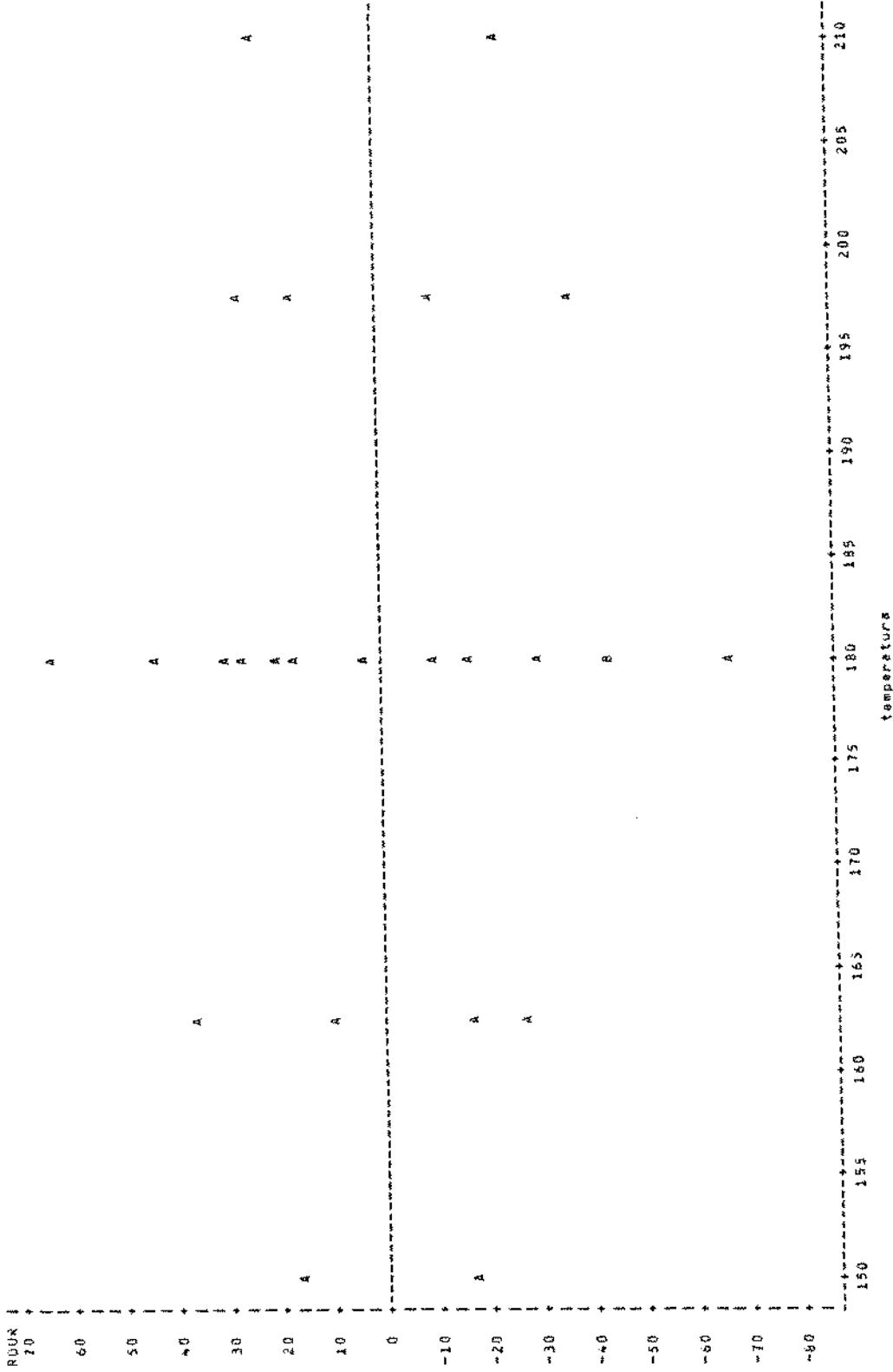
SAS

PLOT OF RDURØPØUR LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



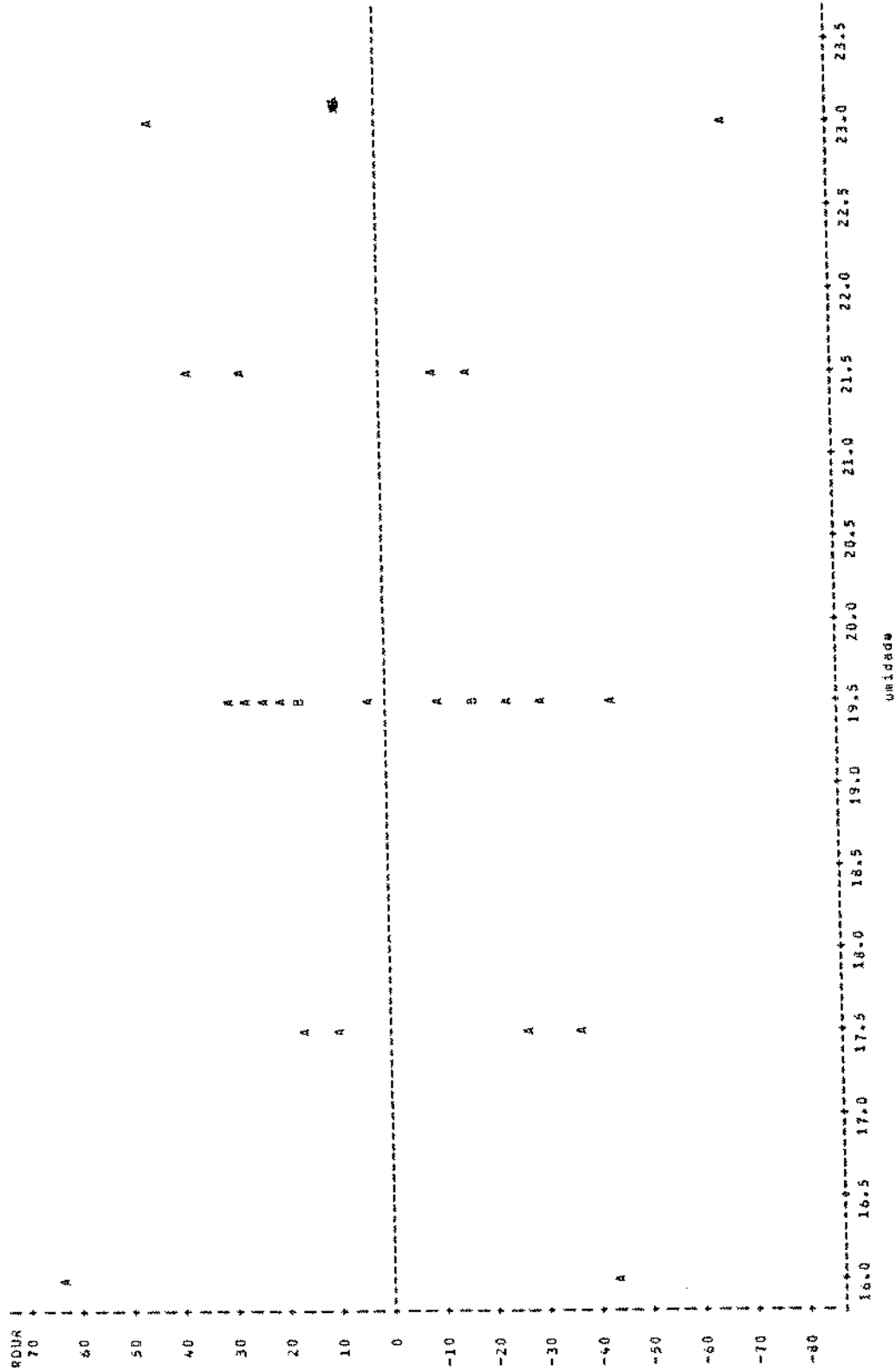
SAS

PLOT OF ROUTE# LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



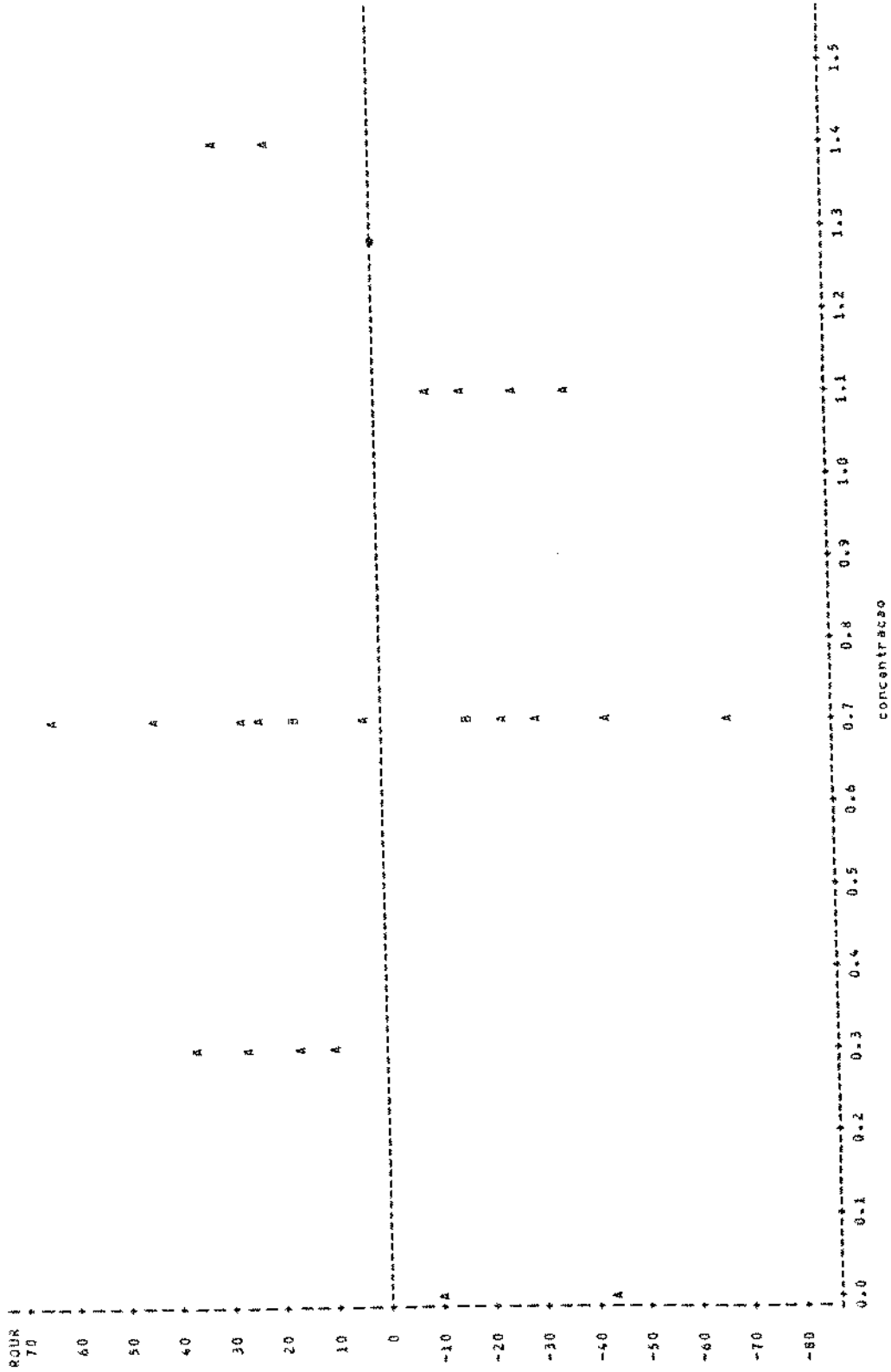
SAS

PLOT OF RDRUMU LEGEND: A * 1 OBS, B * 2 OBS, ETC.



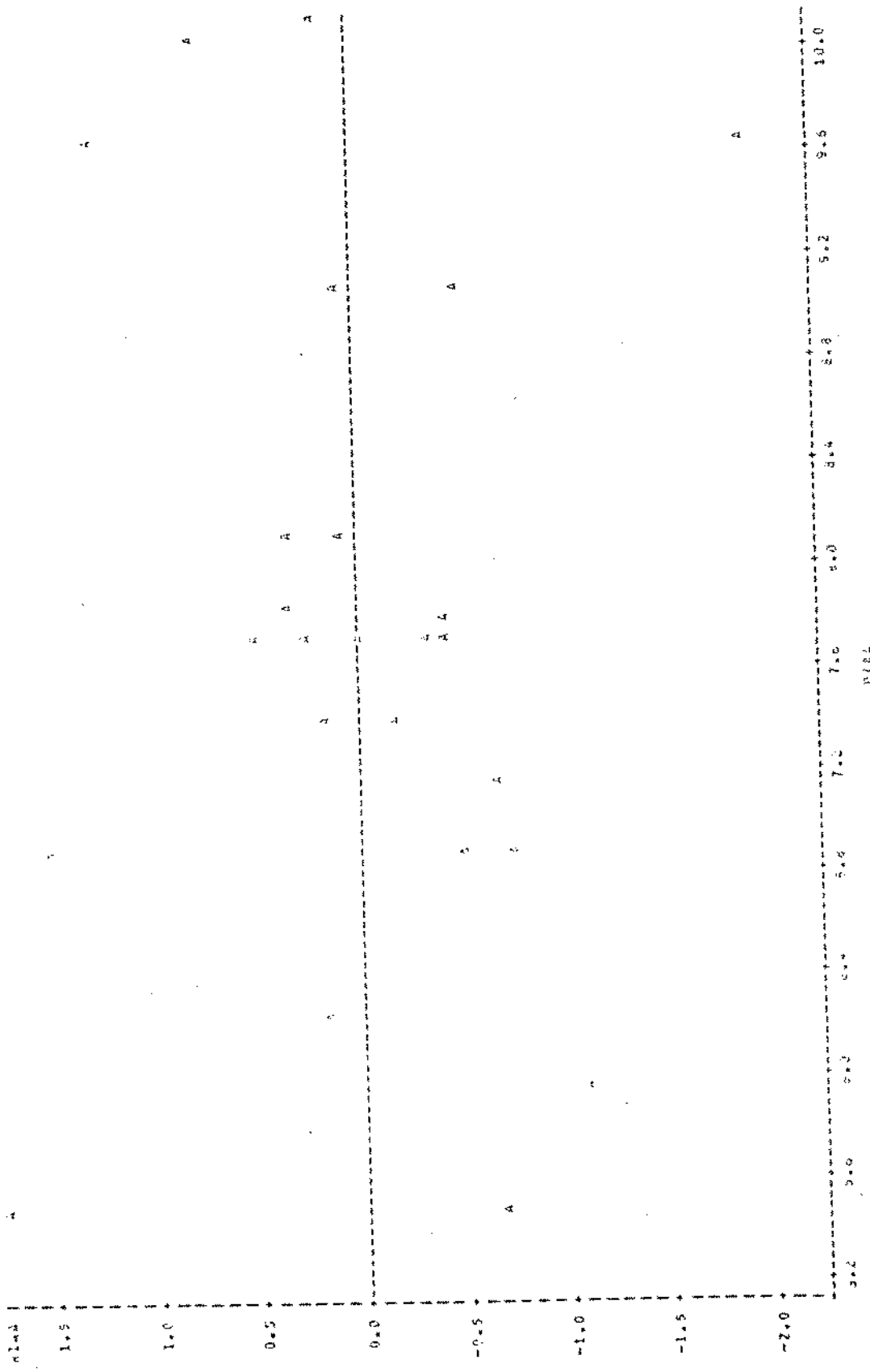
SAS

PLOT OF ROUR*
LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



SAS

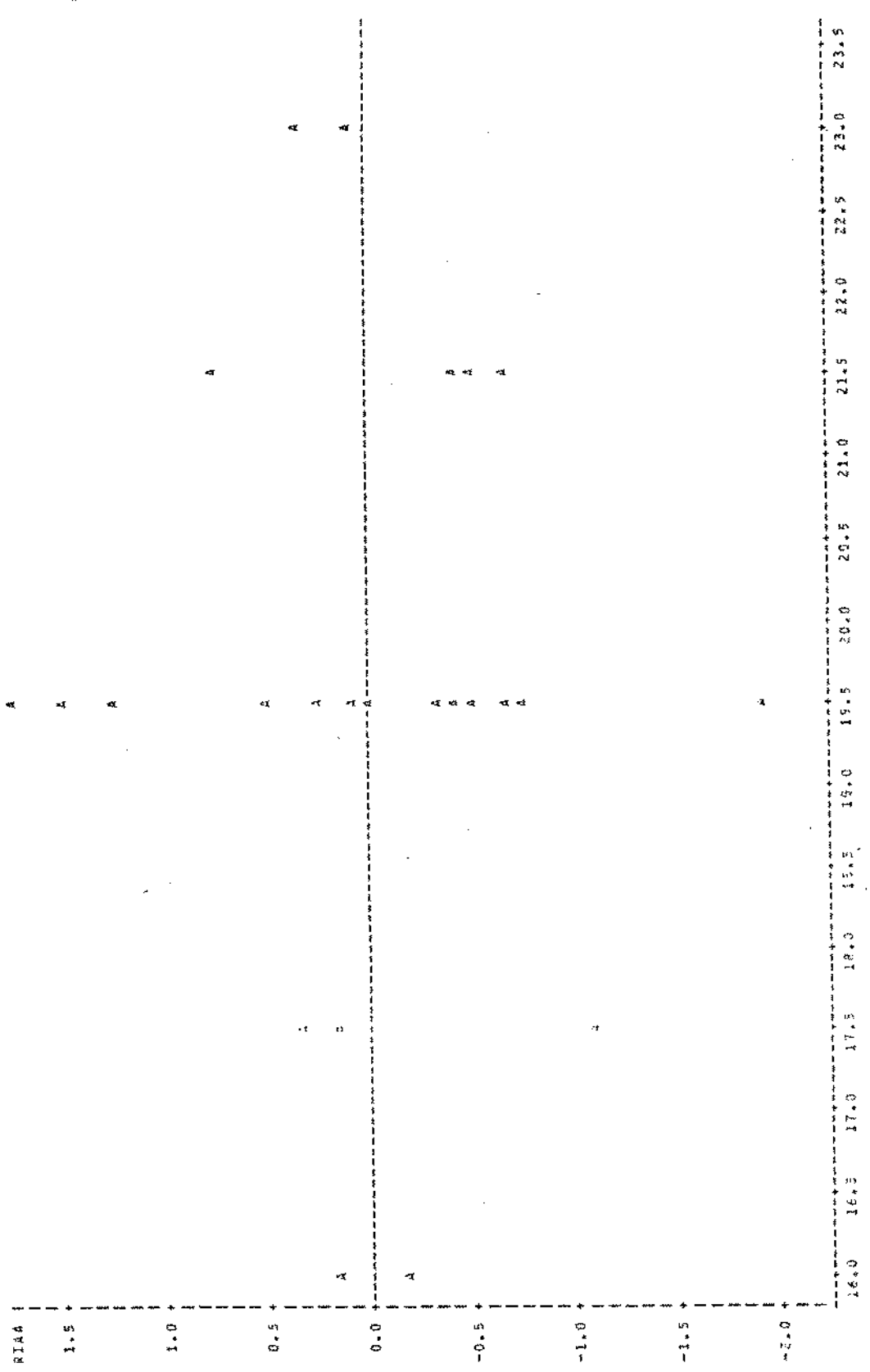
PLT OF DISPERSED LEGEND: 1 = 1 OBS, 2 = 2 OBS, etc.



DATA

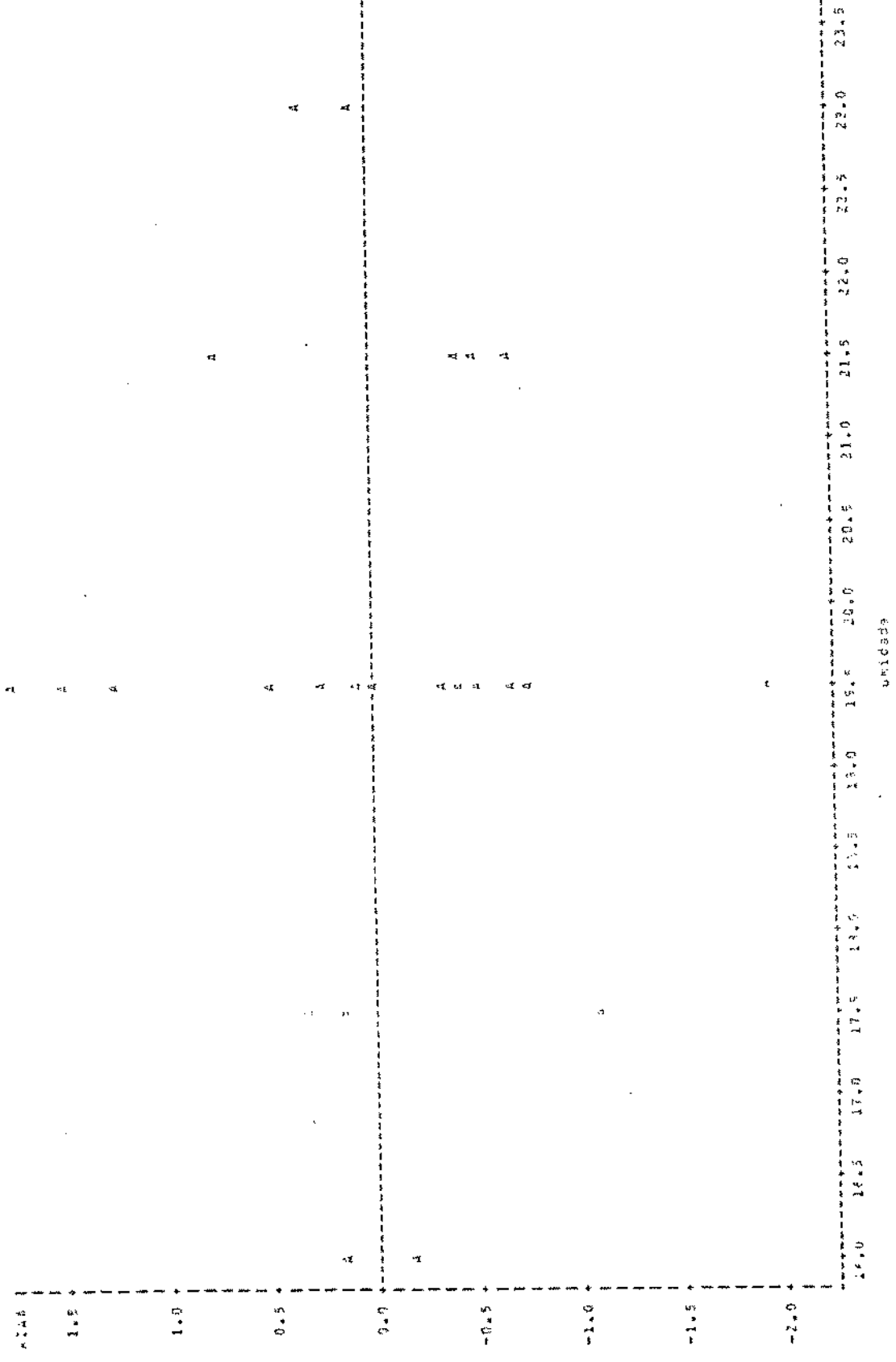
SAS

PLOT OF RIAAU LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



548

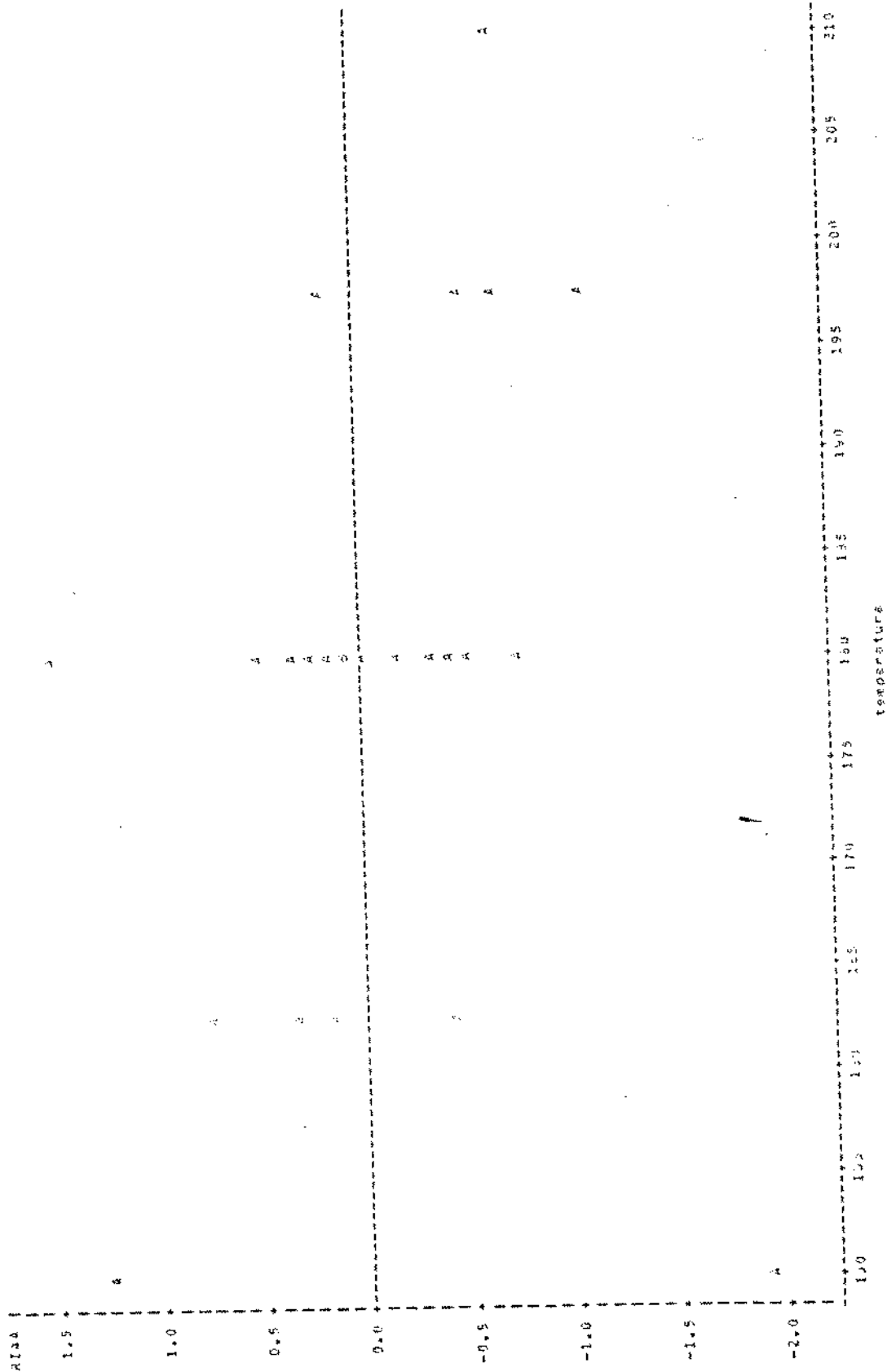
PLOT OF PARAL LEGEND: A = 1 OBS, b = 2 OBS, ETC.



□

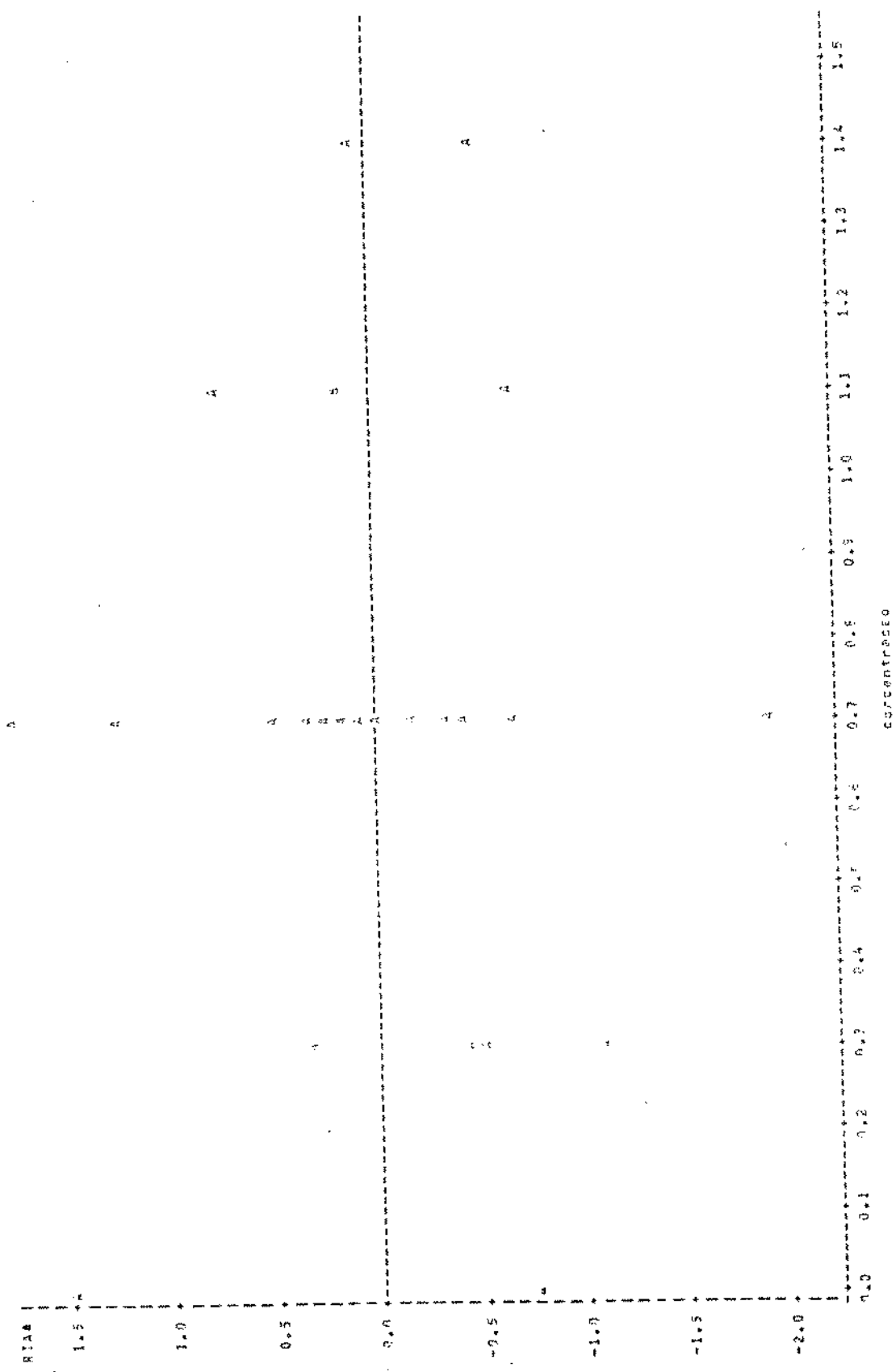
SAS

PLUTUM FURNACE LEGEND: A = 1 CBS, B = 2 CBS, ETC.



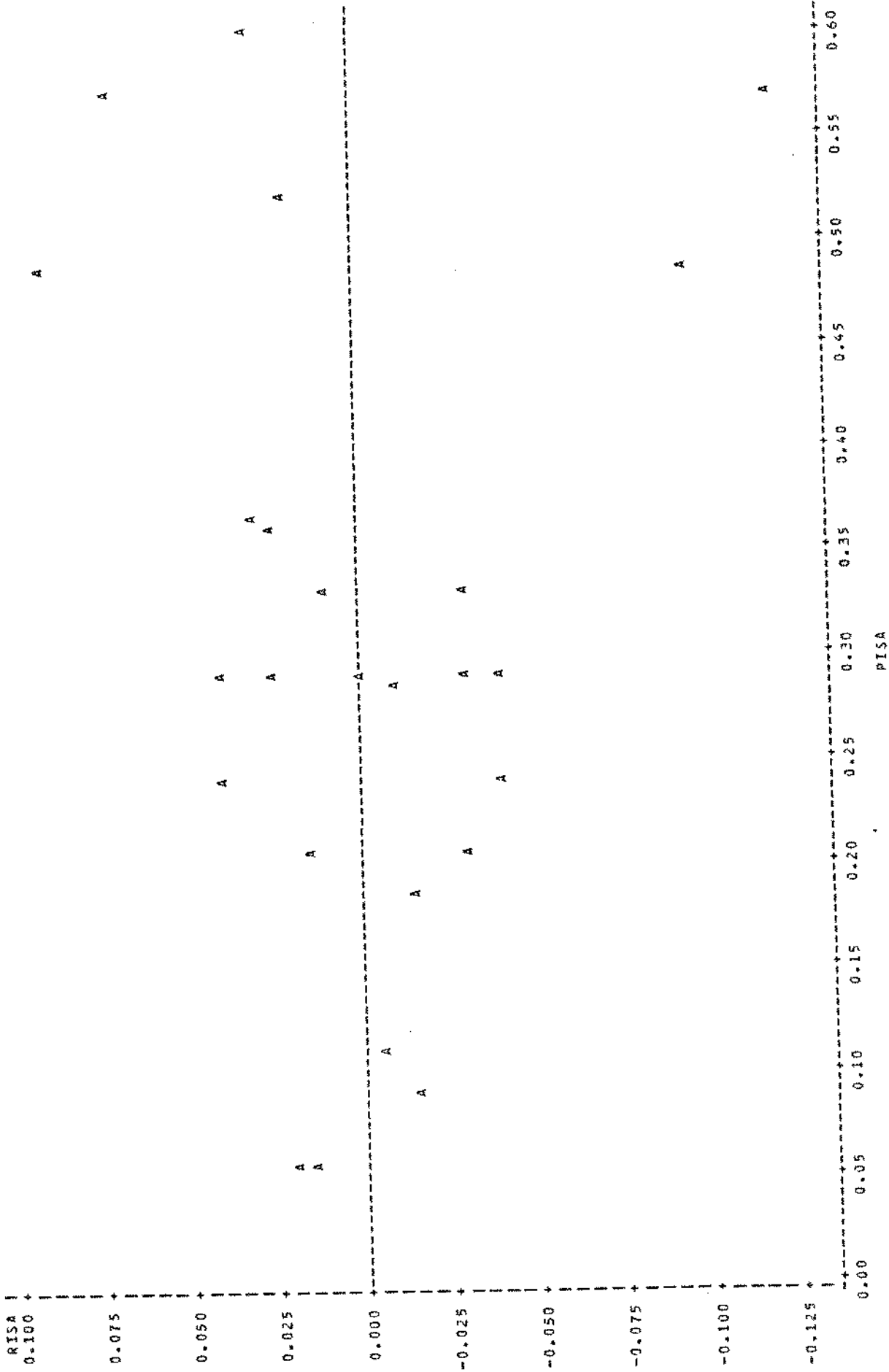
□

545
PLCY C= FIASHC LEGEND: A = 1 GSS, B = 2 GSS, ETC.



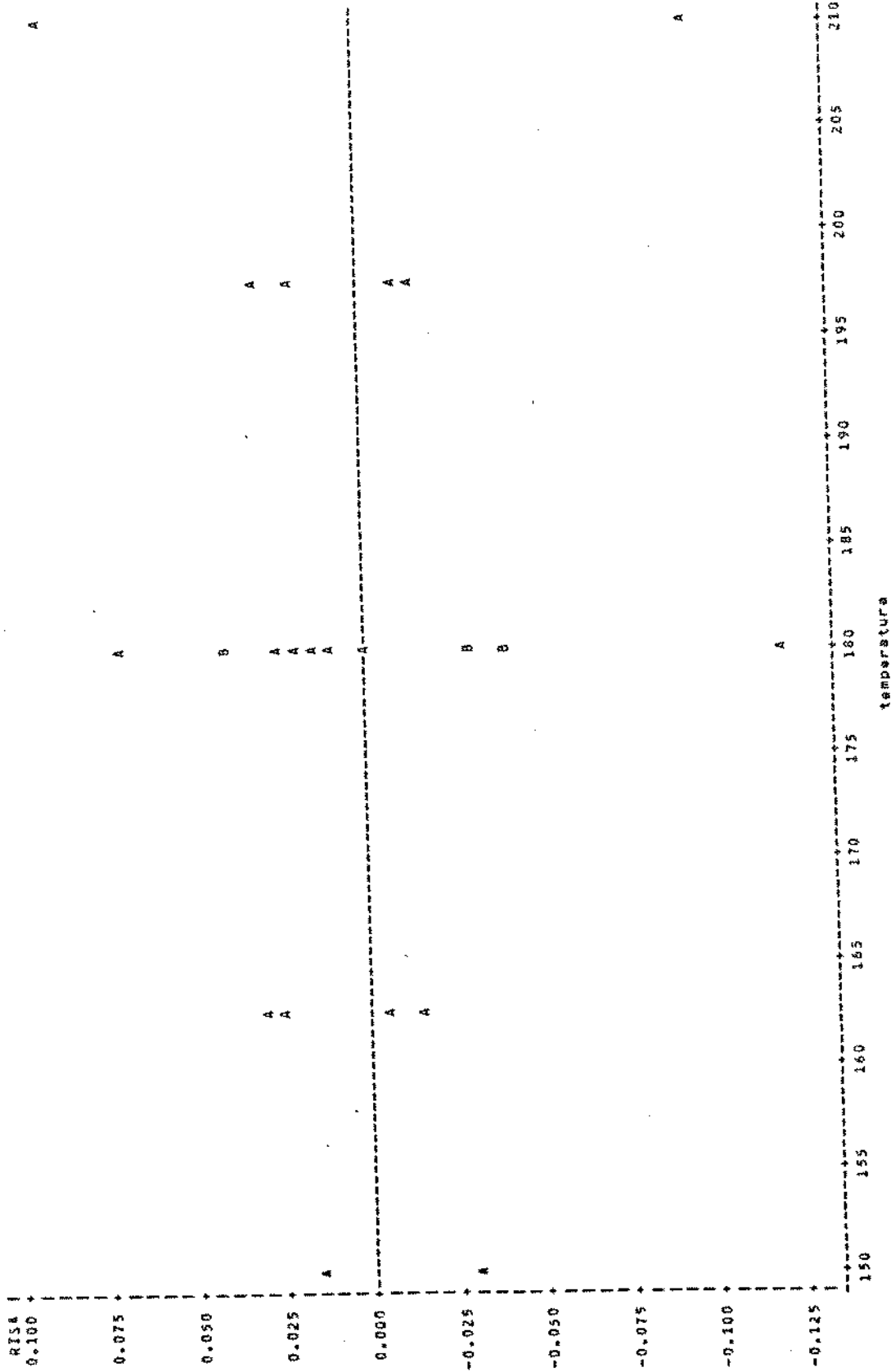
SAS

PLOT OF RISA#PISA LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



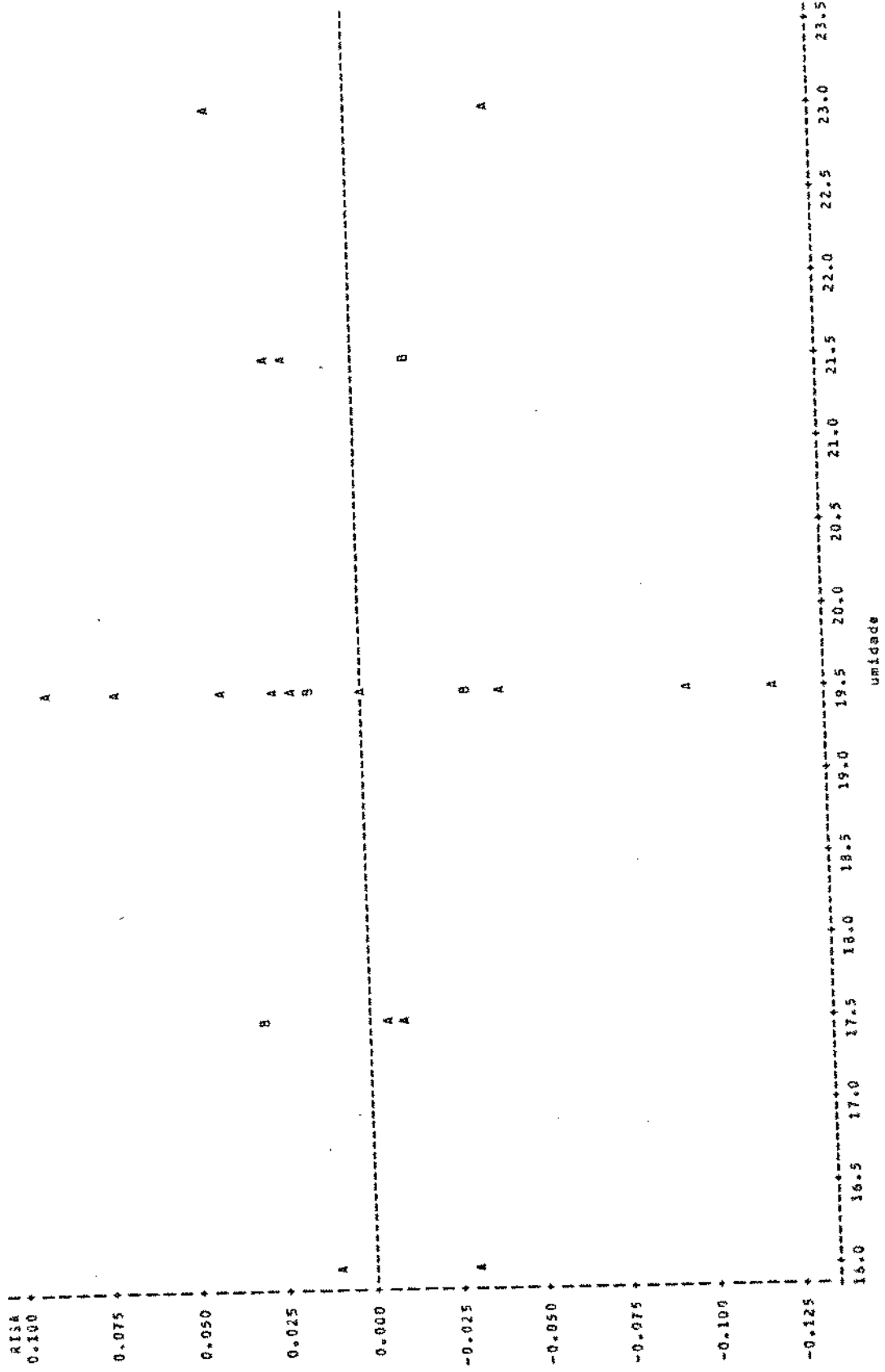
SAS

PLOT OF RISAT
LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



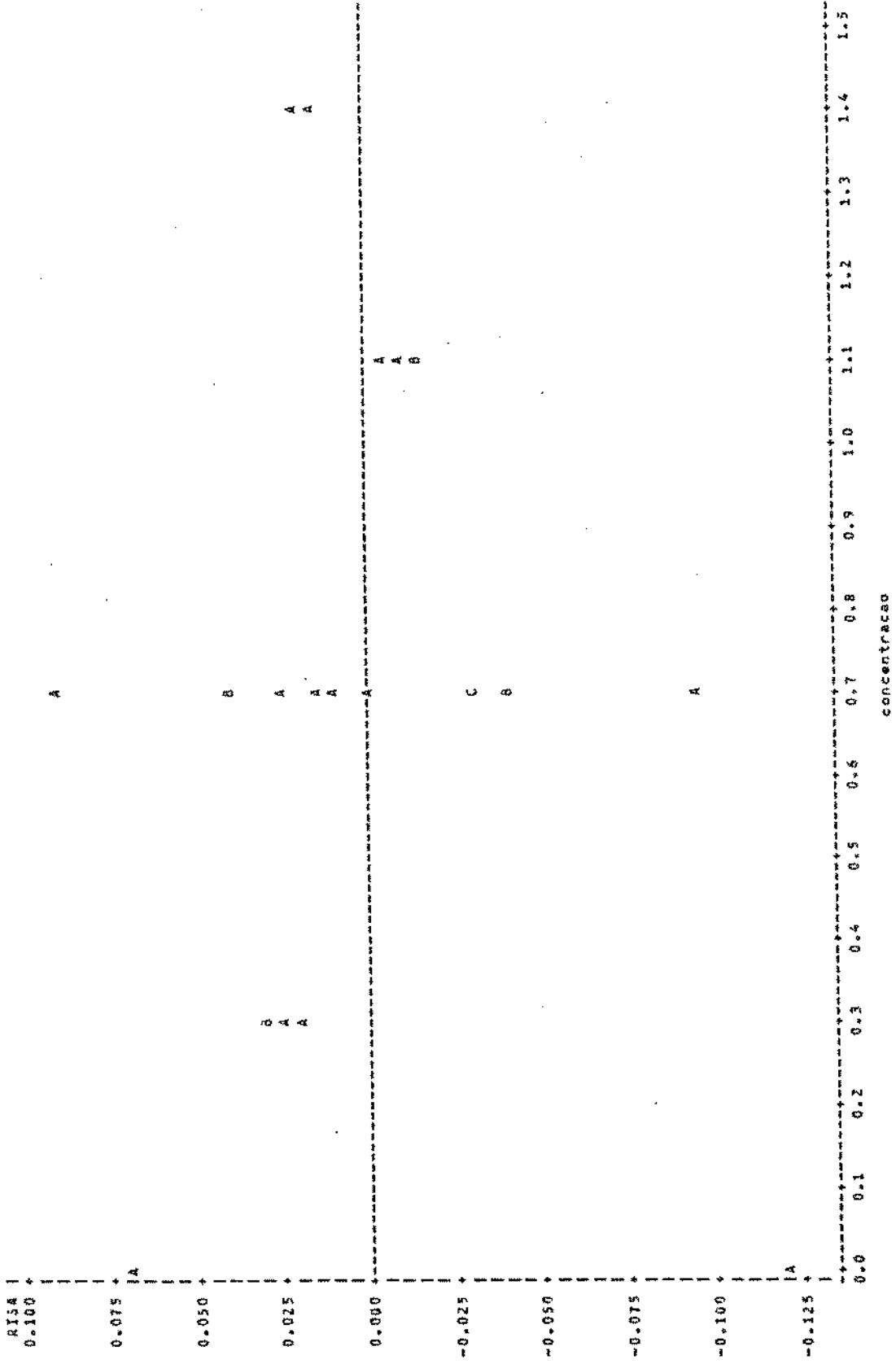
SAS

PLOT OF RISAWU LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



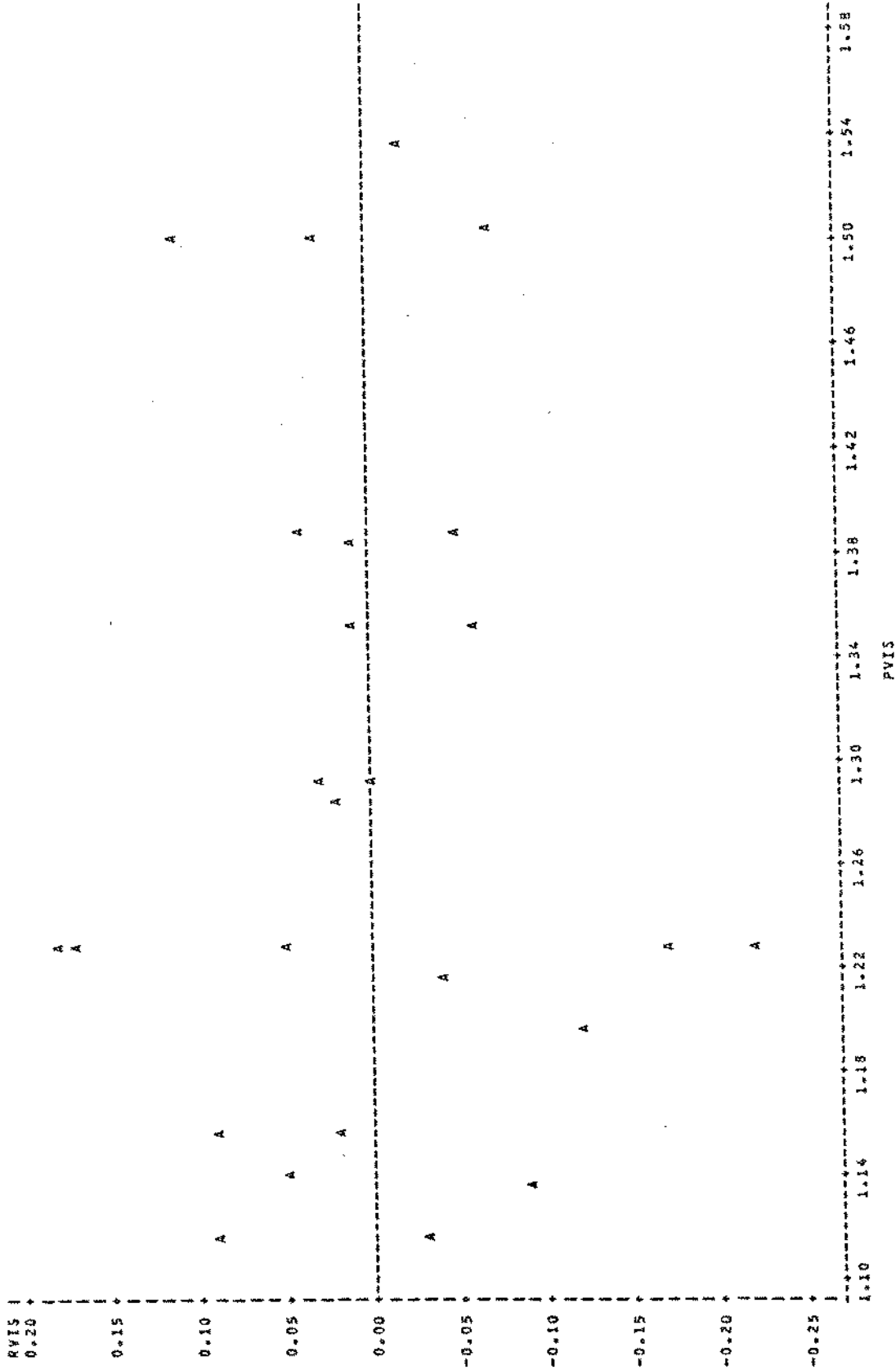
SAS

PLLOT OF RISAC* LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



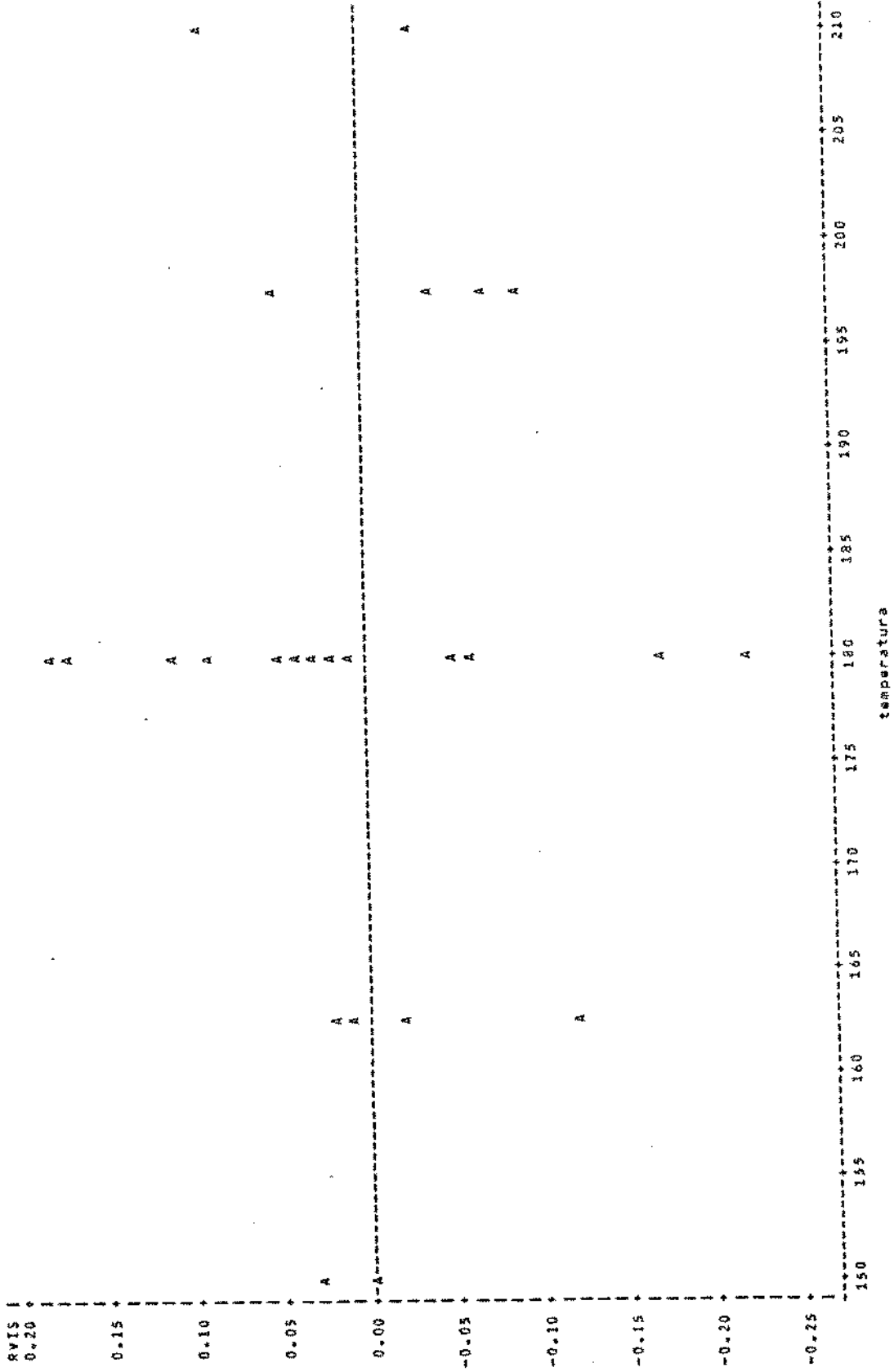
SAS

PLOT OF RVIS#PVIS LEGEND: A = 1 OBS, 8 * 2 OBS, ETC.



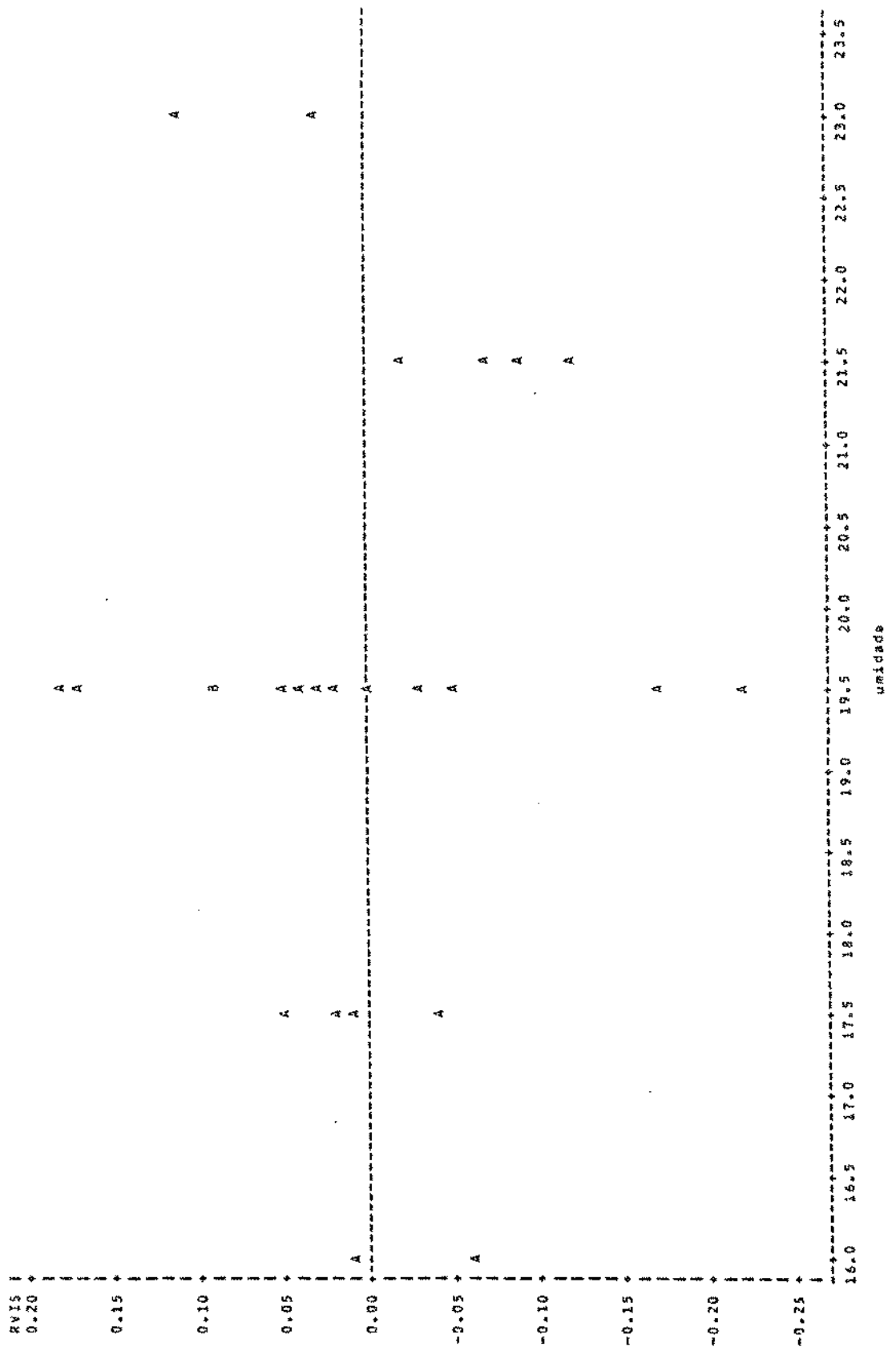
SAS

PLOT OF RVISAT LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



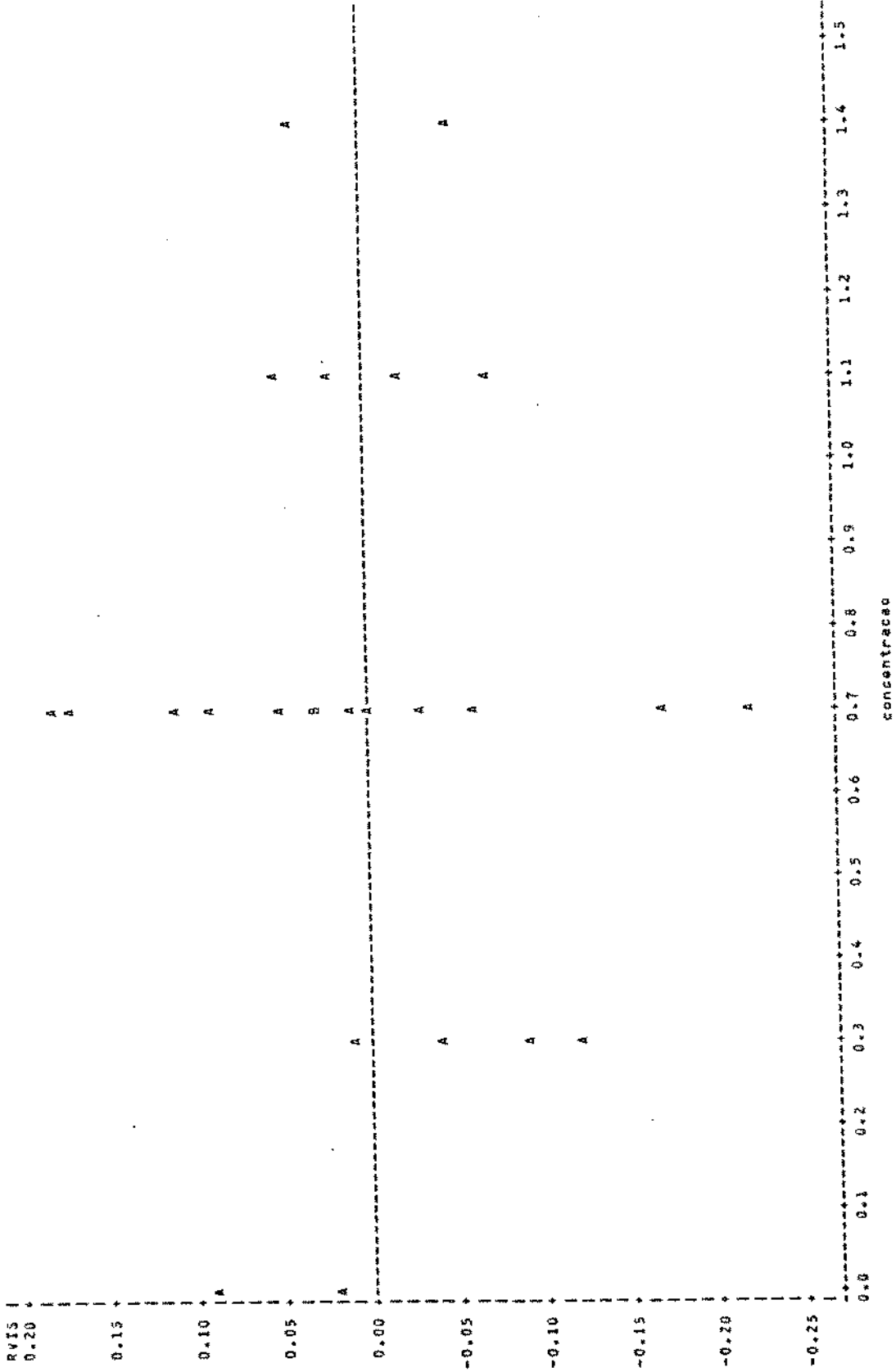
SAS

PLLOT DF RVIS#U LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



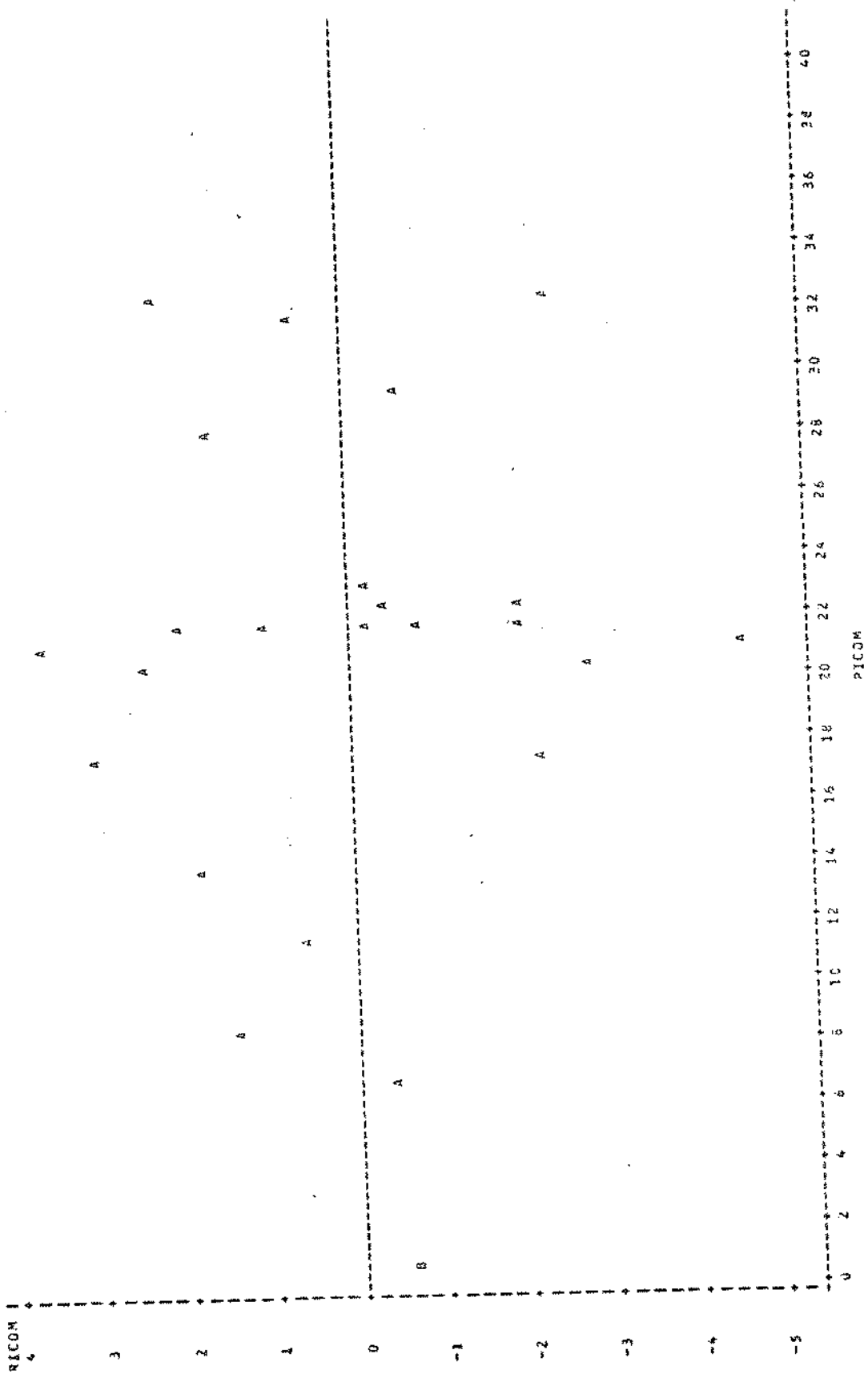
SAS

PLOT OF RVIS*C LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.

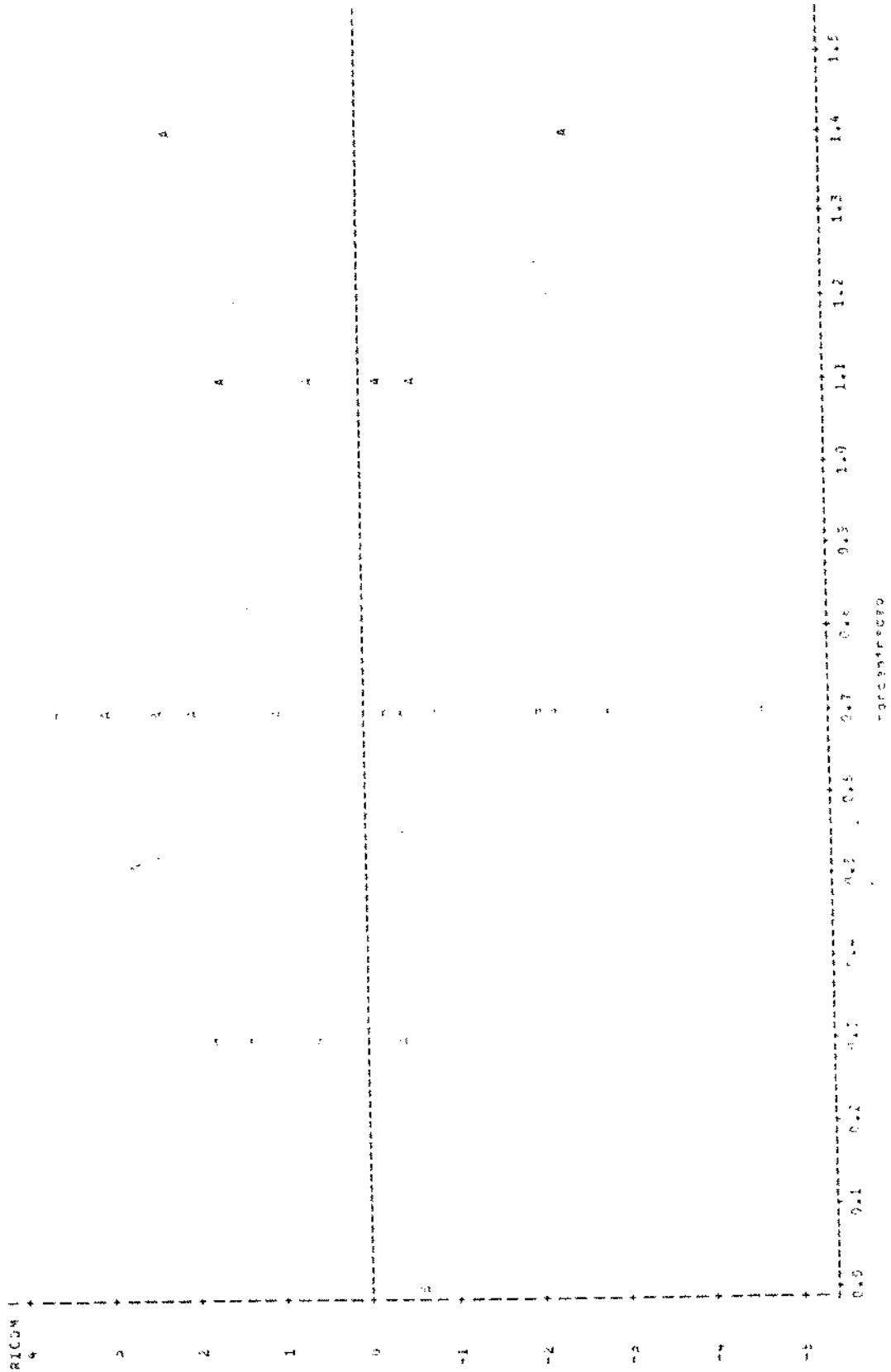


SAS

PLOT OF R1COM#PICOM LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.

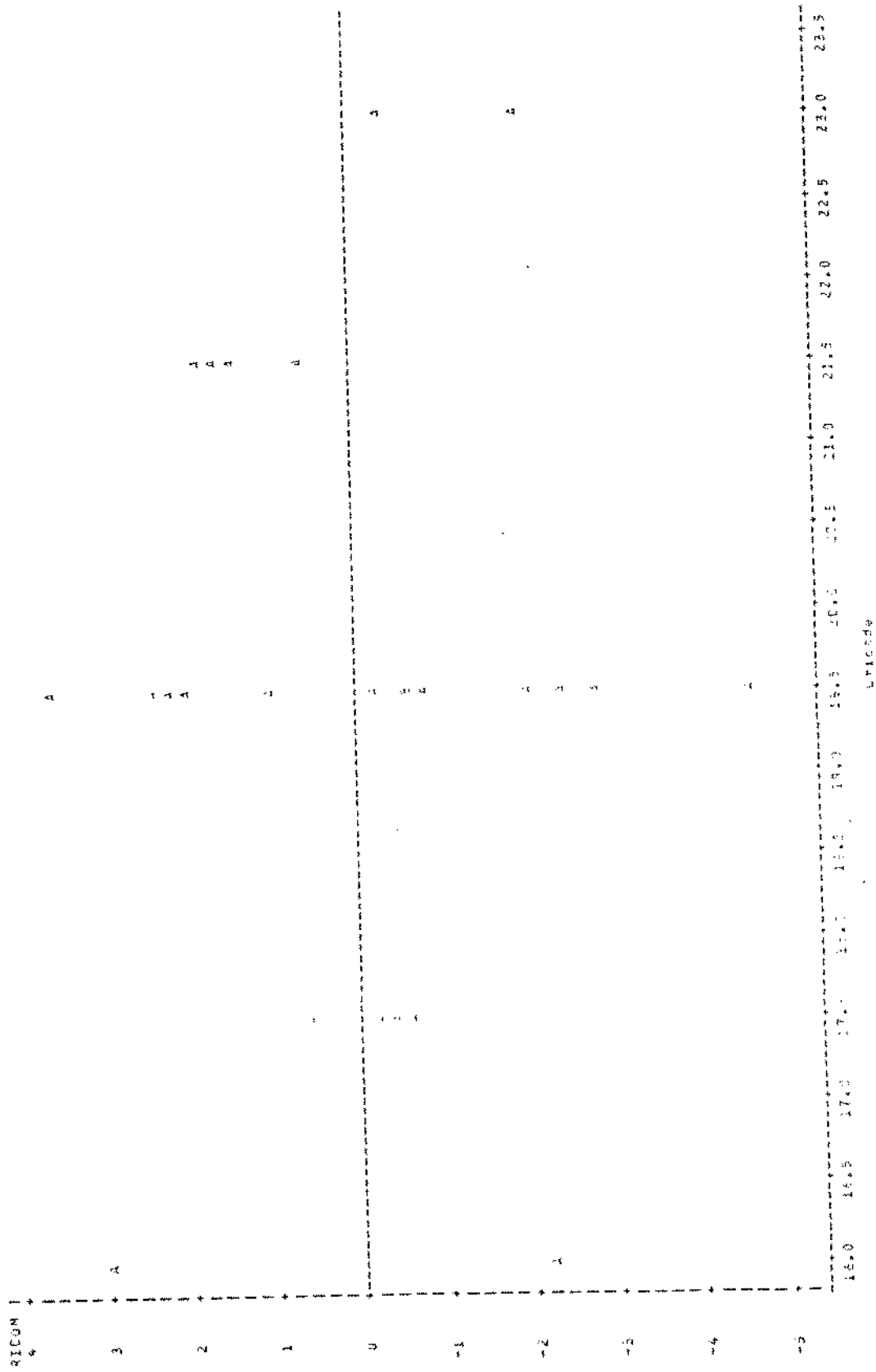


PLUT OF KICORNS LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



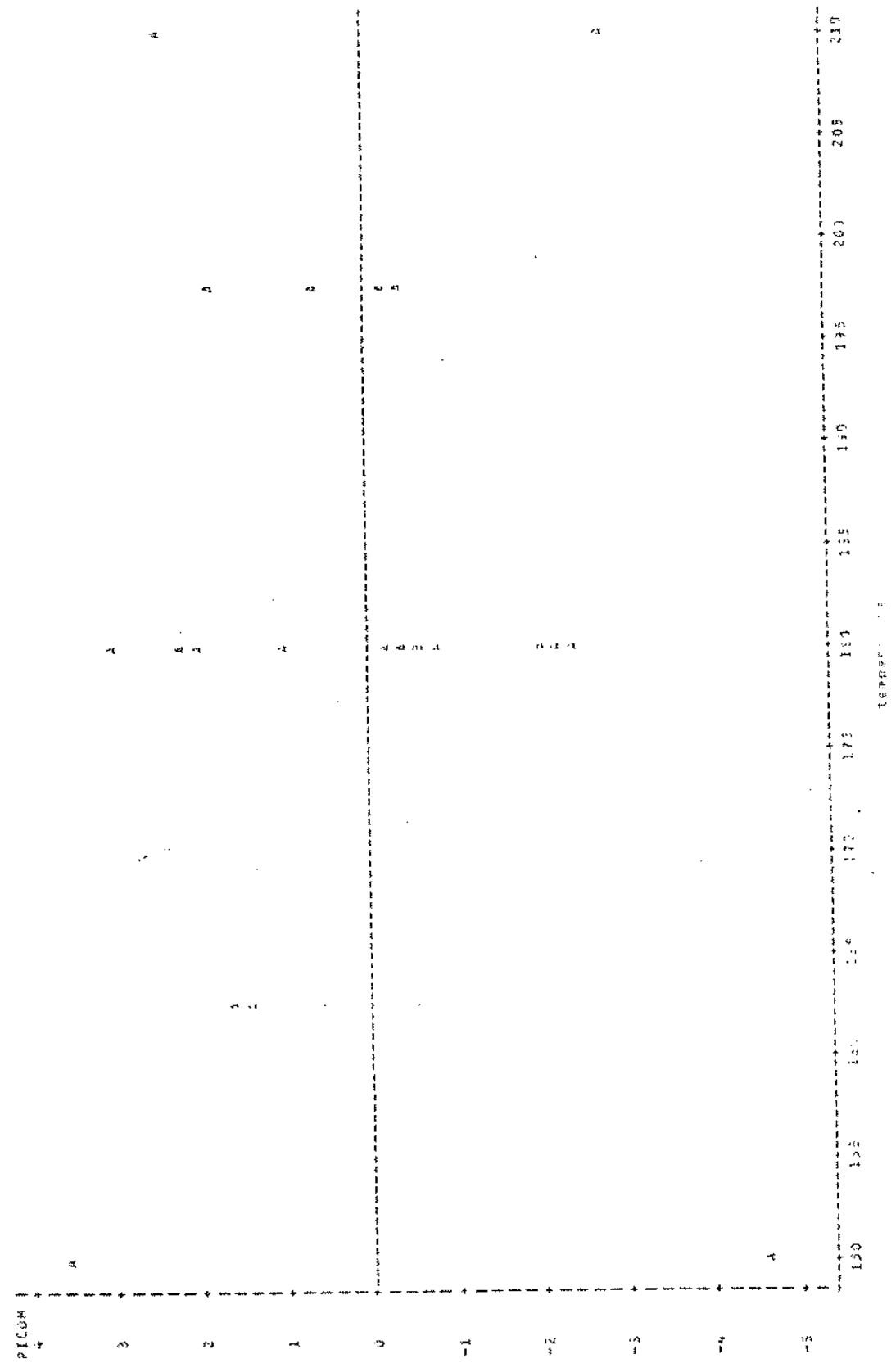
CAS

PLUT OF P100M4J LURENIT 4 = 1 CBSA 5 = 2 CBSA 6TC



□

SAS
PLUT OF VICENT LEGEND: A = 1.055, B = 2.385, ETC.



C

506

PLUTON PLUTONIUM LEGEND: 1 = 1.0SS, 2 = 2.0SS, 3 = 3.0SS, 4 = 4.0SS

