



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**Desenvolvimento de massas alimentícias instantâneas
de arroz, pelo processo de extrusão termoplástica,
utilizando farinhas quimicamente modificadas**

Elizabeth Harumi Nabeshima
Farmacêutica e Bioquímica

Prof. Dr. Ahmed Attia El-Dash
Orientador

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

Campinas/SP
2007

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ahmed Attia El-Dash
FEA/UNICAMP
Orientador

Dra. Denise Calil Pereira Jardim
ITAL
Membro

Dr. José Luís Ramírez Ascheri
EMBRAPA
Membro

Dr. Leonard Sebio
FEA/UNICAMP
Membro

Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici
FEA/UNICAMP
Membro

Prof. Dr. Yoon Kil Chang
FEA/UNICAMP
Membro

A IDADE DE SER FELIZ

Mário Quintana

Existe somente uma idade para a gente ser feliz, somente uma época na vida de cada pessoa em que é possível sonhar e fazer planos e ter energia bastante para realizá-los a despeito de todas as dificuldades e obstáculos.

Uma só idade para a gente se encantar com a vida e viver apaixonadamente e desfrutar tudo com toda intensidade sem medo nem culpa de sentir prazer.

Fase dourada em que a gente pode criar e recriar a vida à nossa própria imagem e semelhança e vestir-se com todas as cores e experimentar todos os sabores e entregar-se a todos os amores sem preconceito nem pudor.

Tempo de entusiasmo e coragem em que todo desafio é mais um convite à luta que a gente enfrenta com toda disposição de tentar algo NOVO, de NOVO e de NOVO, e quantas vezes for preciso.

Essa idade tão fugaz na vida da gente chama-se PRESENTE e tem a duração do instante que passa.

Dedico ao meu marido JORGE,

à minha filha LÍVIA,

aos meus pais Marina e João (in memorian),

à toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ahmed Attia El-Dash pela orientação, apoio e principalmente por esta segunda oportunidade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

À Universidade Estadual de Campinas, ao Departamento de Tecnologia de Alimentos e aos docentes do Curso de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Fernando Martinez Bustos (CINVESTAV – México), pela realização das análises de DSC e especialmente pela amizade, colaboração e sugestões.

Ao Prof. Dr. Yoon Kil Chang pela colaboração e sugestões.

A Cerealista Coradine Ltda. pelo fornecimento do arroz.

Aos membros da banca, pelas sugestões que contribuíram para a melhoria deste trabalho. A Profa. Dra. Maria Victória Grossmann e a Dra. Martha Zavariz de Miranda, que mesmo não podendo participar desta banca, se dispuseram a corrigir a tese.

Ao Cereal Chocotec/ ITAL, em especial à diretora deste Centro Dra. Denise Calil P. Jardim e aos colegas Cristiane R. Gomes, Flávio M. Montenegro e Sílvia H. Biondi pelo apoio e liberação para o término da tese.

Aos amigos e funcionários do laboratório de Cereais da época: Camilla, Kelly Cristina, Sr. José, Maria Carolina e especialmente ao Sr. Nilo, pelo auxílio no processo de extrusão.

A todos os amigos e colegas que compartilharam do laboratório de Cereais/ Unicamp:
Álvaro Renato G. Dias, Hélio Spinelli Cintra, Jorge M. Hashimoto, Leonard Sebio,
Maria Aparecida Teixeira Vieira, Myriam Sallas e Ricardo Accioli.

Ao meu marido Jorge pelo amor, paciência e auxílio dados durante a execução da
tese.

À pequena Lívia que chegou trazendo muita alegria a nossa família.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A Deus, por tudo...

ÍNDICE GERAL

RESUMO GERAL	xi
SUMMARY	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
 CAPÍTULO I	 6
ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A PRODUÇÃO E QUALIDADE DE MASSAS ALIMENTÍCIAS INSTANTÂNEAS SEM GLÚTEN	6
RESUMO.....	6
ABSTRACT	6
I.1. INTRODUÇÃO	7
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
I.2.1. Importância econômica do trigo	8
I.2.2. Importância para os portadores da doença celíaca	8
I.2.3. Massas alimentícias convencionais	10
I.2.4. Principais teorias sobre a formação do glúten	11
I.2.5. Massas alimentícias sem glúten	12
I.2.6. Requisitos para o preparo de massas alimentícias sem glúten	15
I.2.7. Matérias-primas não convencionais usadas no preparo de massas alimentícias	16
I.2.8. Aditivos utilizados no preparo de massas alimentícias	17
I.2.9. Massas alimentícias instantâneas	19
I.2.10. Extrusão de massas alimentícias.....	19
I.3. CONCLUSÕES	21
I.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
 CAPÍTULO II	 27
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA PARA O APROVEITAMENTO DO SUBPRODUTO DO BENEFICIAMENTO DO ARROZ	27
RESUMO.....	27
ABSTRACT	27
II.1. INTRODUÇÃO	28
II.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
II.2.1. Beneficiamento do arroz	29
II.2.2. Amido e farinha de arroz.....	31
II.2.3. Farinhas e amidos modificados	32
II.2.4. Amidos fosfatados diéster ou inter cruzados	35
II.2.5. Propriedades do amido de arroz inter cruzado	37
II.2.6. Amidos acetilados.....	38
II.2.7. Propriedades do amido de arroz acetilado	40
II.3. CONCLUSÕES	40
II.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

CAPÍTULO III	45
PROPRIEDADES QUÍMICAS, FUNCIONAIS E TÉRMICAS DAS FARINHAS DE ARROZ ACETILADAS	45
RESUMO.....	45
ABSTRACT	46
III.1. INTRODUÇÃO	46
III.2. MATERIAL E MÉTODOS	48
III.2.1. MATERIAL	48
III.2.2. MÉTODOS.....	48
III.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
III.3.1. Propriedades químicas das farinhas de arroz acetiladas (FAA)	52
III.3.2. Propriedades de pasta das farinhas de arroz acetiladas (FAA).....	53
III.3.3. Textura dos géis	55
III.3.4. Propriedades térmicas.....	57
IV.4. CONCLUSÃO	58
III.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

Capítulo IV.....	62
PROPRIEDADES QUÍMICAS, FUNCIONAIS E TÉRMICAS DE FARINHAS DE ARROZ FOSFATADAS	62
RESUMO.....	62
ABSTRACT	63
IV.1. INTRODUÇÃO.....	63
IV.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	65
IV.2.1. MATERIAL	65
IV.2.2. MÉTODOS	65
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
IV.3.1. Propriedades químicas das farinhas de arroz fosfatadas (FAF).....	68
IV.3.2. Propriedades de pasta	70
IV.3.3. Textura dos géis.....	74
IV.3.4. Propriedades térmicas.....	75
IV.4. CONCLUSÃO	76
IV.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

CAPÍTULO V.....	79
EFEITO DA FARINHA DE ARROZ ACETILADA NAS PROPRIEDADES DE MASSA ALIMENTÍCIA INSTANTÂNEA SEM GLÚTEN OBTIDA PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO	79
RESUMO.....	79
ABSTRACT	80
V.1. INTRODUÇÃO	80
V.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	83
V.2.1. MATERIAL	83
V.2.2. MÉTODOS	83

V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
V.3.1. Propriedades das farinhas acetiladas.....	91
V.3.2. Propriedades das massas alimentícias	91
V.3.2.1. Índice de absorção em água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e cor (<i>L</i> , <i>a</i> , <i>b</i> e ΔE)	91
V.3.2.2. Propriedades de cozimento	99
V.3.2.3. Propriedades de Textura e de Viscosidade de Pasta.....	105
V.4. CONCLUSÕES.....	111
V.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

CAPÍTULO VI.....	116
EFEITO DA FARINHA DE ARROZ FOSFATADA NAS PROPRIEDADES DE MASSA ALIMENTÍCIA INSTANTÂNEA SEM GLÚTEN OBTIDA PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO	116
RESUMO.....	116
ABSTRACT	116
VI.1. INTRODUÇÃO.....	117
VI.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	119
VI.2.1. MATERIAL	119
VI.2.2. MÉTODOS	119
VI.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
VI.3.1. Propriedades das farinhas fosfatadas	127
VI.3.2. Propriedades das massas alimentícias	128
VI.3.2.1. Índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e cor (valor <i>L</i> , <i>a</i> , <i>b</i> e ΔE)	128
VI.3.2.2. Propriedades de cozimento	133
VI.3.2.3. Propriedades de Textura e Viscosidade	138
VI.4. CONCLUSÕES.....	145
VI.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146

CONCLUSÕES GERAIS	149
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
ANEXOS	152

RESUMO GERAL

Esta pesquisa consistiu em apresentar uma alternativa de utilização da farinha de arroz através da modificação química (fosfatação ou acetilação), agregando-lhe valor e possibilitando ampliar sua utilização como ingrediente alimentício, especialmente na produção de massas alimentícias instantâneas sem glúten. Inicialmente a farinha de arroz foi modificada quimicamente, sendo acetilada ou fosfatada, utilizando-se anidrido acético (0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535g/100g farinha) ou oxicloreto de fósforo (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100g/100g farinha), respectivamente. Observou-se que a adição de grupos químicos modificou as propriedades de viscosidade, propriedades térmicas e características dos géis. As farinhas modificadas obtidas em diferentes graus de substituição foram utilizadas na formulação das massas alimentícias, misturada com farinha de arroz nativa, 0,5% de emulsificante (estearoil lactil lactato de sódio), água para obter 23% de umidade final e a seguir submetida ao processo de extrusão termoplástica (Brabender de rosca única). Foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta do tipo composto central rotacional de 2ª ordem, para estudar os efeitos físicos, de cozimento da massa alimentícia, de textura e de propriedades de pasta das variáveis independentes. Numa primeira etapa foram estudados teores de anidrido acético utilizados no preparo das farinhas de arroz acetiladas e temperaturas da penúltima zona do extrusor (84; 90; 105; 120 e 126°C) e numa segunda etapa, teores de oxicloreto de fósforo utilizado na formulação de farinhas de arroz fosfatadas e as mesmas condições de temperatura da 2ª zona do extrusor citada acima. Observou-se que a combinação de farinha de arroz acetilada e utilização de temperaturas de extrusão menores que 120°C no preparo de massas alimentícias resultaram na diminuição do índice de solubilidade em água (ISA) e das propriedades de cor (valor *a* e *b*). A perda de sólidos aumentou com o aumento das duas variáveis, sendo que o maior valor obtido (8,89%) foi ainda considerado aceitável. A elasticidade sofreu influência somente da temperatura, onde o seu aumento provocou valores baixos desta

propriedade. Na segunda etapa, usando farinha de arroz fosfatada para produção de massas alimentícias, a temperatura de extrusão afetou principalmente o índice de absorção de água (IAA), o índice de solubilidade em água (ISA) e as propriedades de viscosidade. As concentrações de oxiclureto de fósforo na farinha modificada tiveram maior influência sobre as propriedades de cozimento e de textura. A combinação dessas variáveis, nas condições utilizadas, resultou na diminuição do IAA e do peso das massas cozidas e aumento da adesividade e do tempo de cozimento. As massas alimentícias apresentaram tempos de cozimento entre 3,40 a 5,30 minutos.

SUMMARY

This research consisted to present an alternative use to rice flour modified chemically (phosphatation or acetylation), adding value and increasing its use as food ingredient, specially in gluten free instant pasta production. The rice flour was modified chemically, being acetylated or phosphated, using acetic anhydride (0.465; 1.500; 4.000; 6.500 and 7.535g/100g flour) or phosphorus oxychloride (0.018; 0.030; 0.059; 0.088 and 0.100g/100g flour), respectively. It was observed that the addition of chemical groups modified the viscosity, thermal and gel properties. To the pasta formulation, each modified flour with different degree of substitution was mixed with native rice flour, 0.5% emulsifier (sodium stearyl lactylate), water to obtain 23% final humidity and submitted to thermoplastic extrusion (Brabender single-screw). Response Surface Methodology of the type central rotational composed of 2^a order was used to study the physical, pasta cooking properties, texture and pasta properties of the independent variables. In the first stage, it were studied the percentage of acetic anhydride used in the rice flour acetylation and temperature of the 2^a zone of extruder (84; 90; 105; 120 and 126°C) and in the second stage, the percentage of phosphorus oxychloride used in the rice flours phosphation and the same temperature of the 2^a zone of extruder cited above. It was observed the combination of acetylated rice flour and estrusion

temperature smaller than 120°C, showed a reduction of the water solubility index (WSI) and of the properties of color (value a and b). The solids loss increased with increase of both variables, but the higher value (8.89%) was still adequate. The elasticity suffered influence only the temperature, it increased with the decreasing of this value. In the second stage, using for phosphated flour, the extrusion temperature affected mainly the cooking and color properties of the pastas. The modified flour with phosphorus oxychloride influenced the texture and cooking properties. The combination of these variables, in the used conditions, resulted in decreasing of gain of weight and increasing of stickness and the cooking time. The pasta showed cooking time between 3.40 to 5.30 minutes.

INTRODUÇÃO GERAL

Em 2005 o Brasil foi considerado o terceiro maior produtor mundial de massas alimentícias, com produção anual de mais de um milhão de toneladas (ABIMA, 2007). Entretanto, o país não é auto-suficiente para suprir a demanda nacional de trigo, principal matéria-prima utilizada neste tipo de produto, sendo estimado que em 2007 o volume de importação seja de aproximadamente sete milhões de toneladas o que representa cerca de 70% do consumo (CONAB, 2007).

Além do fator econômico, existe também o problema da doença celíaca, que é uma enteropatia glúten induzido associada especificamente aos produtos que contêm glúten, tais como o trigo, o centeio, a cevada e a aveia (POLANCO *et al.*, 1995). No Brasil, estima-se que há cerca de 300 mil portadores da doença (SERENO, 2004).

Baseados nestes fatores vários estudos têm sido realizados visando à obtenção de massas alimentícias sem glúten utilizando matérias-prima alternativas (MESTRES *et al.*, 1993; KIM & WIESENBORN, 1996; CAPERUTO, 1999; ORMENESE, 2002; BORGES *et al.*, 2003; NABESHIMA *et al.*, 2003). No entanto, essa substituição exige estudos adicionais quanto à qualidade final do produto, envolvendo tratamentos especiais na matéria-prima (gelatinização) e uso de aditivos adequados (NAM-HWAN & SEIB, 1982 apud FUGMANN & BUENO, 1985).

El-Dash (1991) através do estudo das principais teorias de formação do glúten desenvolveu uma hipótese complementar segundo o qual seria possível a produção de massas alimentícias de qualidade a partir de qualquer fonte amilácea, desde que haja a disponibilidade de ligações químicas para sustentar a estrutura, tal como o amido pré-gelatinizado ou farinhas/amidos modificados quimicamente.

A farinha de arroz oriunda de grãos de arroz quebrados representa uma das matérias-primas que poderia ser utilizada para esta finalidade ou como ingrediente alimentício através da sua modificação química. Sua utilização seria vantajosa se considerarmos que durante o beneficiamento do arroz ocorre a fragmentação dos grãos de arroz, e estes apresentam menor valor comercial, cerca de 50% do valor de grãos inteiros (CÔRREA *et al.*, 2007). Além disso, as proteínas do arroz apresentam maior valor biológico e digestibilidade que outros cereais, apesar de sua deficiência em lisina (SGARBIERI, 1996). Entretanto, segundo Castro *et al.* (1999), no Brasil o arroz é consumido principalmente na forma de grãos inteiros, descascados e polidos, ao contrário do que ocorre com o trigo e milho, que são transformados em outros produtos antes do consumo.

Conforme dados do Instituto LatinPanel, atualmente existe uma grande demanda por massas alimentícias instantâneas (GASQUEZ, 2006). Segundo Matsuo (1992), isto ocorre devido à conveniência inerente ao produto, como o tempo de cozimento reduzido ou desnecessário. Além de serem de fácil e rápido preparo ou pronto para o consumo, através da hidratação a frio ou a quente, e da possibilidade de serem acondicionados em embalagens próprias para a hidratação, facilitando ainda mais o seu preparo.

A extrusão termoplástica vem sendo estudada por alguns pesquisadores para obtenção de massas alimentícias instantâneas sem glúten (TSAO *et al.*, 1976; COLE *et al.*, 1990; LICETTI, 1993; NABESHIMA *et al.*, 2003, BORGES *et al.*, 2003), especialmente devido à facilidade de obtenção deste tipo de produto, por dispensar etapas adicionais de processo, se compararmos com o processo convencional (MEUSER & WIEDMANN, 1989).

Segundo Yeh & Shiau (1999), os extrusores são equipamentos versáteis na indústria de massas para a simplificação das etapas de produção (amassamento, pré-cozimento e moldagem) numa operação unitária. Conforme Wasserman *et al.* (1992), os extrusores promovem a combinação de cisalhamento, temperatura e pressão durante o processamento, ocorrendo diversas transformações

moleculares, tais como a fragmentação do amido e outros tipos mais complexos de interação, envolvendo carboidratos, proteínas e lipídeos.

O objetivo desta pesquisa foi estudar as propriedades da farinha de arroz modificada quimicamente através da acetilação e fosfatação, e verificar a possibilidade de utilização dessas farinhas modificadas como melhoradores na produção de massas alimentícias instantâneas sem glúten utilizando processo de extrusão termoplástica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMA – Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias. Disponível em: <http://www.abima.com.br> Acesso em: 07/05/2007.

BORGES, J.T. da S.; ASCHERI, J.L.R.; ASCHERI, D.R.; NASCIMENTO, R.E.do; FREITAS, A.S. Propriedades de cozimento e caracterização físico-química de macarrão pré-cozido à base de farinha de quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) e de farinha de arroz (*Oryza sativa*, L) polido por extrusão termopástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.21, n.2, p.303-322, 2003.

CAPERUTO, L.C. **Desenvolvimento e avaliação de massa tipo macarrão para celíacos**. Campinas: UNICAMP, 1999. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) – FEA/UNICAMP, 1999.

CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz**. Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, 1999. 30p.

COLE, M.E.; JOHNSON, D.E.; COLE, R.W.; STONE, M.B. High temperature-short time pasta, processing: effect of formulation on extrudate properties. **Journal of Food Science**, Chicago, v.55, n.6, p.1651-1656, 1990.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Sétimo levantamento de avaliação da safra 2006/07 – abril de 2007. Disponível em : http://www.conab.gov.br/conaweb/download/safra/7_levantamento_abr2007.doc, acesso em 21/05/07.

CÔRREA, P.C.; SCHWANZ, F.S.; JAREN, C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; ARANA, I. Physical and mechanical properties in rice processing. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.137-142, 2007.

- EL-DASH, A.A. Molecular structure of gluten and viscoelastic properties of dough: a new concept. **Proceedings of the First Brazilian Congress Proteins**. Ed. Unicamp: Campinas, p.513-530, 1991.
- FUGMANN, H.A.J.; BUENO, A. de D. Macarrão formulado com sarraceno. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.3, n.2, p.39-60, 1985.
- GASQUEZ, V. Avanço das massas instantâneas faz consumo crescer no Brasil. Disponível em: <http://www.cosmo.com.br/economia/integra.asp?id=116742>. Acesso em 11/06/2006.
- GIESE, J. Pasta: new twists on an old product. **Food Technology**, p.118-126, 1992.
- KIM, Y.S.; WIESENBERN, D.P. Starch noodle quality as related to potato genotypes. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61,n.1, p.248-252, 1996.
- LICETTI, A.E.D. **Efeito da temperatura de extrusão e do teor de proteína da farinha de soja desengordurada na qualidade do macarrão instantâneo de arroz**. Campinas: UNICAMP, 1993. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – FEA/UNICAMP, 1993.
- MATSUO, R.R. Processo comercial de produção de massas alimentícias. In: **Programa de moagem e processamento de trigo durum para brasileiros**. São Paulo, 17 a 27 de 08/1992.
- MESTRES, C.; COLONNA, P.; ALEXANDRES, M.C.; MATENCIO, F. Comparison of various processes for making maize pasta. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.17, p.277-290, 1993.
- MEUSER, F.; WIEDMANN, W. Extrusion plant design. In: **Extrusion Cooking**. MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J.M. (ED.). St. Paul: AACC, p.92, 1989.
- NABESHIMA, E.H.; HASHIMOTO, J.M.; EL-DASH, A.A. Efeito da adição de emulsificantes em massas alimentícias sem glúten produzidas com extrusora termoplástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.21, n.2, p.223-238, 2003.
- ORMENESE, R.D.S., CHANG, Y.K. Rice pasta formulation for a conventional pasta manufacturing process: A response surface methodology study. **Food Science and Biotechnology**, v.13, n.2, p. 130-135, 2004.
- POLANCO, I.; MOLINA, M.; PIETRO, G.; CARRACO, S.; LAMA, R. Dieta y enfermedad celíaca. **Alimentaria**, Madri, v.33, n.264, p.91-93, 1995.
- SERENO, D. Doença celíaca. Disponível em: <http://www.acesa.com/viver> Acesso em: 08/06/2006.

- SGARBIERI, V.C. **Proteínas em alimentos protéicos:** propriedades, degradações e modificações. São Paulo: Varela, 1996. 517p.
- TSAO, T.; BEETNER, G.; LORENZ, K.; FREY, A. Extrusion processing of instant rice spaghetti. **Lebensmittel Wiss. und Technology**, v. 9, 96-98, 1976.
- WASSERMAN, B. P.; WEN, L. F.; CHAN, K. Molecular transformations of starch and protein during twin-screw extrusion processing of corn meal. In.: **Food Extrusion Science and Technology**, KOKINI, J. L.; HO, C.T; KARWE, M. V. eds. Marcel Dekker: New York, 1992.
- YEH, An- I; SHIAU, SY-YU. Effects of oxido-reductants on rheological properties of wheat flour dough and comparison with some characteristics of extruded noodles. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.76, n.5, p.614-620, 1999.

CAPÍTULO I
ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A PRODUÇÃO E QUALIDADE DE
MASSAS ALIMENTÍCIAS INSTANTÂNEAS SEM GLÚTEN
Relevant aspects about the production and quality of gluten free
instant pasta

RESUMO

É apresentada uma revisão de literatura sobre os principais aspectos que influenciam o preparo e qualidade de massas alimentícias sem glúten. Este tipo de produto tem sido alvo de muitos estudos por possuir um mercado promissor, tanto para os consumidores que não toleram a presença de glúten de trigo (doença celíaca) e também como uma alternativa mais econômica para os países importadores de trigo. Concluiu-se desta revisão que a qualidade da massa alimentícia é influenciada principalmente pela porcentagem de amilose da matéria-prima, tipo de emulsificante usado e pelo processo de preparo.

Palavras-chave: massas alimentícias, doença celíaca.

ABSTRACT

It is presented a revision of literature about the main aspects that influenced on prepare and quality of gluten free pasta. The pasta was studied due a promising market, for consumers who cannot tolerate wheat gluten (celiac disease) and for being an alternative for countries wheat importers. It is concluded that pasta quality is influenced mainly for amylose content of the raw material, kind of emulsifier and preparation process.

Keys-words: pasta, celiac disease.

I.1. INTRODUÇÃO

Diversos pesquisadores têm sido motivados a estudar fontes alternativas para substituição do trigo para produção de massas alimentícias, devido ao fator econômico e também à doença celíaca (MESTRES *et al.*, 1993; KIM & WIESENBORN, 1996, CAPERUTO, 1999). No entanto, estes estudos têm mostrado que as massas alimentícias sem glúten apresentam alguns efeitos indesejáveis como perda por quebra, alto teor de perdas de sólidos durante o cozimento, textura indesejável e alta adesividade.

Segundo Juliano & Sakurai (1995), para produção de massas sem glúten seria necessário incluir uma etapa de pré-gelatinização do amido para formação de uma matriz uniforme. Mestres *et al.* (1993), preconiza que a adição de fontes amiláceas com altos teores de amilose seria o suficiente para obtenção de massas alimentícias sem glúten, de qualidade. Enquanto que El-Dash (1991) propôs a utilização de recursos para aumentar o número de ligações secundárias através da adição de amido pré-gelatinizado (ligações de hidrogênio) e/ou amidos modificados quimicamente (covalente ou iônicas).

Dentre os processos utilizados na produção de massas alimentícias, o processo de extrusão termoplástica vem sendo bastante estudado (TSAO *et al.*, 1976; COLE *et al.*, 1991; LICETI *et al.*, 1993; NABESHIMA *et al.*, 2003; BORGES *et al.*, 2003), especialmente devido à versatilidade desse equipamento na simplificação das etapas de produção (amassamento, pré-cozimento e moldagem) e instantaneização do produto (MEUSER & WIEDMANN, 1989; YEH & SHIAU, 1999).

O objetivo desta revisão foi verificar a importância do uso de matérias-primas alternativas, bem como o estudo de ingredientes, equipamentos e condições que possibilitem a produção de massas alimentícias sem glúten, de melhor qualidade para consumo.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. Importância econômica do trigo

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2007), estima-se que a produção brasileira de trigo em 2006/07 será de 2,23 milhões de toneladas, que corresponde a uma diminuição de 54,2% em relação à safra anterior (4,87 milhões de toneladas). Esta redução na produção conseqüentemente implicará no aumento da porcentagem de importação, para cerca de sete milhões de toneladas para suprir o consumo, que é de aproximadamente de dez milhões de toneladas/ano.

De acordo com a ABIMA, em 2005 o volume de produção anual de massas alimentícias foi superior a um milhão de toneladas, sendo destinada quase que exclusivamente para o consumo interno, exportando apenas 0,6% do total (ABIMA, 2007).

Atualmente, os brasileiros consomem cerca de 5,6 quilos de massa alimentícia anuais, com expectativa de aumento devido aos registros de consumo crescentes (ABIMA, 2007).

1.2.2. Importância para os portadores da doença celíaca

Além do fator econômico, outra razão para produção de massas alimentícias utilizando substitutos do glúten de trigo, é a doença celíaca. Esta enfermidade é causada pela intolerância permanente, nos indivíduos com predisposição genética, à fração protéica chamada prolamina, presentes nos grãos de trigo, aveia, cevada, centeio e triticale (POLANCO *et al.*, 1995).

Em indivíduos susceptíveis, a proteína do trigo glúten desencadeia uma reação inflamatória no intestino delgado, que resulta em diminuição da superfície de absorção de nutrientes, fluidos e eletrólitos (SAPORITI & SAPORITI, 2006).

Os mecanismos envolvidos na produção da lesão da mucosa intestinal nesta doença são desconhecidos, mas sabe-se que três fatores interagem na patogênese: fatores ambientais, genéticos e imunológicos (BARBIERI, 1996). O único tratamento para controlar a doença é evitar o consumo de produtos que contenham glúten, tanto pelos pacientes sintomáticos quanto os assintomáticos. A retirada do glúten da alimentação do celíaco interrompe a resposta celular e humoral, bem como a restituição anatômica e funcional da mucosa lesada (POLANCO *et al.*, 1995).

A Tabela I.1 apresenta a fração deletéria, ou seja, a prolamina específica para cada cereal e suas diferentes concentrações. Sendo que no trigo há maior concentração, correspondendo a 69% do total de proteínas presentes no grão (BARBIERI, 1996).

Tabela I.1. Características da prolamina em vários cereais

Cereal	Prolamina Específica	Proteína Total do Grão (%)
Trigo	Gliadina	69
Cevada	Hordeína	46-52
Centeio	Secalina	30-50
Aveia	Avenina	16

Fonte: Barbieri, 1996.

De acordo com pesquisa realizada pela Universidade Nacional de Brasília (UNB), calcula-se que há cerca de 300 mil brasileiros portadores da doença (SERENO, 2004), embora, a ACELBRA (Associação dos Celíacos do Brasil)

afirme que no Brasil não há dados precisos (SAPORITI & SAPORITI, 2006). De acordo com Polanco *et al.* (1995), a alta incidência de patologias que cursam com a atrofia vilositária dificulta o diagnóstico.

I.2.3. Massas alimentícias convencionais

A massa alimentícia é um produto não fermentado, apresentado sob várias formas, recheado ou não, obtido pelo empasto, amassamento mecânico de farinha de trigo comum e ou semolina de trigo e ou farinha de trigo integral e ou farinha de trigo durum e ou semolina de trigo durum e ou farinha integral de trigo durum e ou derivados de cereais, leguminosas, raízes ou tubérculos, adicionados ou não de outros ingredientes e acompanhados ou não de temperos e ou complementos, isoladamente ou adicionados diretamente à [http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=\(massa+alimenticia\)\(sim.disp.\)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=1&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h6http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=\(massa+alimenticia\)\(sim.disp.\)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=1&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h8](http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=(massa+alimenticia)(sim.disp.)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=1&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h6http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=(massa+alimenticia)(sim.disp.)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=1&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h8) massa (BRASIL, 2000).

O ingrediente mais utilizado é a semolina de trigo durum (*Triticum durum*), pois esta matéria-prima fornece proteínas tanto em quantidade como em qualidade para formação da rede de glúten, possibilitando a sua utilização para produção de massas alimentícias com características desejáveis (FEILLET, 1984). No entanto, nos países onde o trigo durum não está disponível, utiliza-se o trigo duro ou o mole, acrescido de aditivos (emulsificantes, beta-caroteno, etc.).

A popularidade das massas deve-se à facilidade e rapidez de preparo, e de poderem ser armazenadas por longos períodos (MATSUO, 1992). Além disso, podemos destacar o valor nutricional, a difusão de tecnologia, a possibilidade de serem enriquecidas e a diversidade de formatos, tamanhos e sabores (CUBADDA,

1994). Atualmente há grande demanda de massas alimentícias instantâneas, devido à conveniência inerente ao produto.

I.2.4. Principais teorias sobre a formação do glúten

Conforme Feillet (1984), a semolina de trigo durum é um sistema heterogêneo e complexo, composto de proteínas, amido e lipídeos, o qual não pode ser considerado independentemente.

Segundo Cunin *et al.* (1995), a maior mudança estrutural ocorre durante o cozimento das massas, através da gelatinização do amido e coagulação das proteínas. Ambas as transformações ocorrem à mesma temperatura e teor de umidade. O amido gelatinizado contribui para a viscoelasticidade, e também é identificado como o componente envolvido na adesividade e na desintegração das massas. Enquanto que as proteínas são tidas como as responsáveis pela boa qualidade das massas cozidas, por sua habilidade de formar uma rede insolúvel (glúten) capaz de emaranhar os grânulos de amido gelatinizado e rompido, impedindo que a superfície da massa se desfaça durante o cozimento, além de evitar que o amido seja lixiviado na água de cozimento.

A primeira hipótese de formação do glúten foi proposta por Beckwith *et al.* (1965) e Beckwith & Wall (1966). Segundo os autores a rede de glúten é formada por subunidades de proteínas que se ligam através de pontes dissulfeto intra e intermolecularmente, formando uma fase contínua e coerente. A segunda hipótese de Greenwood & Ewart (1975), considera a glutenina como o único constituinte das proteínas da farinha de trigo que apresenta características viscoelásticas. Sendo que estas proteínas são determinadas geneticamente, portanto já existem no grão de trigo. Enquanto que a terceira hipótese defendida por Kasarda *et al.* (1976), baseia-se na formação de agregados microfibrilares de gliadina e de outras proteínas do endosperma. Este tipo de estrutura seria reversível e envolveria somente ligações secundárias (ligações de hidrogênio, forças de Van

der Walls) sem participação de interações covalentes durante a mistura contínua da massa. As microfibrilas interagiriam formando macrofibrilas, que orientadas pela energia da mistura formaria um gel com estrutura tridimensional capaz de reter grande quantidade de água. No entanto, estes mesmos autores afirmam que os grupos sulfidrilas e as pontes dissulfeto influenciam na determinação das características viscoelásticas da massa, e admitiram que há detalhes neste mecanismo que ainda não estão esclarecidos.

Considerando estas três principais teorias, El-Dash (1991) desenvolveu uma hipótese complementar. Segundo o autor, a formação de glúten ocorre tanto devido à existência de ligações químicas primárias (pontes dissulfeto intermoleculares), como também de secundárias (ligações de hidrogênio, Van der Waals, etc.), sendo as forças secundárias responsáveis pela formação de cadeias e camadas na massa. As pontes dissulfeto ligariam algumas moléculas, separando cadeias e melhorando a ligação entre camadas, criando uma rede tridimensional de unidades protéicas capazes de emaranhar e reter grande quantidade de água. A formação da rede tridimensional é rápida, pois as pontes dissulfeto já se encontram presentes durante o processo de mistura, necessitando somente da formação de ligações secundárias.

Baseando-se no papel das forças das ligações secundárias na estrutura do glúten o autor visualizou uma rede tridimensional de amido baseada somente em pontes de hidrogênio, capaz de substituir a rede de glúten com as mesmas propriedades tecnológicas, suficientes tanto para segurar o gás produzido durante a fermentação do pão, como para produzir elasticidade similar ao das massas alimentícias.

I.2.5. Massas alimentícias sem glúten

A utilização de substitutos total ou parcial da farinha de trigo por outros ingredientes é estudada por vários motivos, entre os quais podemos citar o

melhoramento das propriedades da massa, suplementação protéica ou vitamínica, e especialmente para a redução de custos.

Este último item tem sido o fator principal de pesquisas, e baseia-se no fato de que, apenas alguns países (Argentina, Austrália, Canadá, França e Estados Unidos) são capazes de produzir trigo de boa qualidade para produção de massas alimentícias e em quantidade suficiente para exportação (POMERANZ, 1988). Enquanto que os demais países são dependentes desses países exportadores, e conseqüentemente sujeitos a escassez desta matéria-prima em virtude dos estoques mundiais e também do aumento e instabilidade da taxa cambial.

Diversos pesquisadores vêm estudando a utilização de materiais sem glúten (cereais e tubérculos) para a produção de massa alimentícia (TOLOVA & SEIBEL, 1992; TAHA *et al.*, 1992a; TAHA *et al.*, 1992b; MESTRES *et al.*, 1993; KIM e WIESENBORN, 1996; DUTCOSKY *et al.*, 1996; ORMENESE, 2002). No entanto, a produção de massas alimentícias com substituição total ou parcial da farinha de trigo, tratadas ou não por processos especiais indica a complexidade do sistema, demonstrado através da diferença na coloração, nas características da superfície, na transparência, na uniformidade da massa e na qualidade do produto final. Estes são os fatores preponderantes que dificultam a difusão desses produtos (NAM-HWAN & SEIB, 1982 apud FUGMANN & BUENO, 1985).

Caperuto (1999) elaborou massa alimentícia utilizando misturas de farinha de milho e de quinoa. As misturas sofreram tratamento térmico utilizando máquina homogeneizadora-trituradora (Stephan-Geiger, modelo UM 12), com aquecimento por injeção direta de vapor e após foram extrusadas em equipamento para massa alimentícia Pastaia 2. Os produtos obtidos apresentaram perda de sólidos em torno de 16,2%, aumento de peso de 2,3 vezes, aumento de volume de 2,6 vezes. No entanto, o processo de produção não apresentou reprodutibilidade, conforme demonstrado por algumas análises. Quanto à análise sensorial, numa escala de 0 a 10, a aceitação global do produto foi de 6,83, (“gostei ligeiramente” e “gostei

moderadamente”) e 50% dos provadores afirmaram que “possivelmente comprariam” o produto.

Toh (1996) patenteou um processo para produção de massas alimentícias instantâneas de arroz através do pré-tratamento da farinha de arroz com vapor para promover parcial gelatinização do amido, seguida da adição de água quente para obtenção da massa, extrusão para dar formato, gelatinização da superfície através da passagem das massas no vapor e na água quente, e finalmente, secagem até 15% de umidade. Os produtos obtidos eram firmes, claros, com boa qualidade de textura e baixa perda de sólidos.

Dutcosky *et al.* (1996), desenvolveram tecnologia de fabricação de massas alimentícias pré-cozidas e isenta de glúten a partir de farinha de arroz e amido de milho, utilizando extrusora convencional. Foram testados diferentes tempos de pré-cozimento em água fervente, formulações, ingredientes (albumina, ovo integral, emulsificante mono e diglicerídeo, methocel, ácido ascórbico) e perfis de secagem. De acordo com os autores, as condições ótimas de processamento foram 4 minutos de pré-cozimento em água fervente, com a formulação de 65% farinha de arroz, 20% farinha de arroz pré-gelatinizada e 15% de amido de milho. O perfil de secagem não apresentou diferença significativa. Este produto atingiu média de 5,8% de pontos na análise sensorial (gostei ligeiramente), o qual foi considerado pelos autores, um produto adequado já que os provadores não estavam habituados ao consumo deste tipo de produto.

Ormenese (2002) estudou a influência da adição de farinha de arroz pré-gelatinizada (31,6 a 48,4%), clara de ovo desidratada (0,0 a 6,4%) e monoglicerídeos destilados (0,0 a 2,0%) nas características de massas alimentícias de arroz. As massas foram produzidas pelo processo convencional, utilizando extrusora piloto da marca Braibanti e secadas através de processo de alta temperatura em secador do tipo estático da marca Proctor-Schwartz, com injeção de vapor. Neste trabalho todos os ingredientes estudados exerceram influência na qualidade do produto final. Aumentando-se as quantidades de farinha

pré-gelatinizada e de clara de ovo desidratada, a firmeza e a extensibilidade da massa foram melhoradas. Os monoglicerídeos destilados atuaram principalmente na redução das perdas de sólidos solúveis e na pegajosidade da massa após cozimento. O produto foi bem aceito pelo público alvo (portadores da doença celíaca), com índices de aceitação superiores a 80%.

I.2.6. Requisitos para o preparo de massas alimentícias sem glúten

Segundo Juliano & Sakurai (1995), para produção de massas sem glúten é comum submeter parte da farinha a um processo de pré-gelatinização para criar uma liga na farinha, formando uma matriz uniforme. Pelo processo convencional a farinha é embebida em água por algumas horas, seguida de cozimento com vapor para gelatinização do amido, amassamento para formar uma massa coesa, extrusão e finalmente submetida ao vapor ou água fervente para gelatinizar à superfície da massa, melhorando a estabilidade e textura do produto.

As principais características de qualidade requeridas das massas alimentícias cruas é a resistência para manter a sua forma e tamanho durante a etapa de embalagem e transporte e possuir coloração amarelada e homogênea, uma vez que a aceitabilidade pelo consumidor está relacionada à aparência translúcida e uniforme. Enquanto que da massa cozida, deseja-se que o produto mantenha sua forma sem apresentar rachaduras ou desintegração durante o cozimento e tenha textura firme (“al dente”), de superfície não pegajosa, com baixa perda de sólidos e resistentes ao cozimento (MANSER, 1981).

Conforme Kim e Wiesenborn (1996), a qualidade do cozimento de massas alimentícias sem glúten, depende das propriedades de gelatinização do amido. Idealmente, à superfície dos talharins de amido não deveriam ser aquecidos além do tempo necessário para o centro atingir o cozimento. Se isso ocorrer, os grânulos dos amidos próximos à superfície absorverão muita água e tornarão

pastosos, resultando em perda da firmeza e de sólidos durante o cozimento e aumento da adesividade.

Na Europa, América do Norte, Japão e Ásia, a matéria-prima utilizada para produção de massa alimentícia sem glúten é o arroz, e no Norte da Ásia, usualmente utiliza-se o amido de feijão mung, dependendo da disponibilidade do mesmo. Sendo preferencialmente, matérias-prima obtidas a partir de genótipos com elevado conteúdo de amilose, pois estas resultavam em produtos de melhor qualidade (SCHOCH & MAYWALD, 1968).

I.2.7. Matérias-primas não convencionais usadas no preparo de massas alimentícias

Diversos tipos de farinhas e amidos de cereais (milho, arroz), tubérculos (mandioca, batata) e leguminosas (soja, ervilha), têm sido utilizados na produção de massas alimentícias sem glúten. No entanto, a substituição não é simples, já que as proteínas presentes nestas matérias-primas são incapazes de formar uma estrutura semelhante à rede de glúten (PAGANI, 1986).

Segundo Wu & Seib (1990), mundialmente, os cereais de maior importância são o trigo, o milho e o arroz. Os dois primeiros são reconhecidamente importantes ingredientes alimentares, que são normalmente transformados em farinha ou amido antes do consumo, ao contrário do arroz, que no Brasil é consumido principalmente na forma de grãos inteiros, descascados e polidos (CASTRO *et al.*, 1999), havendo necessidade de mais estudos para ampliar sua utilização, especialmente para o aproveitamento de seus subprodutos.

I.2.8. Aditivos utilizados no preparo de massas alimentícias

Para a utilização de trigo duro ou mole ou de matérias-primas sem glúten na produção de massas alimentícias, com características semelhantes às massas convencionais, seria necessária a adição de alguns aditivos para melhorar as características reológicas da massa, a cor e elevar o valor nutritivo do produto final.

De acordo com o FDA (Food And Drug Administration), os aditivos permitidos em massas alimentícias são: cloreto de sódio, fosfato dissódico, albumina de ovo, glúten de trigo, gliceril monoestearato e carragena (FDA, 1986 apud COLE *et al.*, 1990). Enquanto que a legislação brasileira (BRASIL, 1999), permite a adição de aromatizantes, corantes, estabilizantes, conservadores, realçadores de sabor, antioxidantes, reguladores de acidez e emulsificantes, desde que sejam respeitadas as quantidades estabelecidas.

Dentre os principais aditivos utilizados pela indústria de massas alimentícias estão os emulsificantes. Sua adição melhora a qualidade de cozimento, reduz a pegajosidade e os efeitos indesejáveis do super cozimento das massas. Estas propriedades têm sido atribuídas à habilidade dos emulsificantes de formarem complexos insolúveis com a amilose durante o aquecimento, retardando o intumescimento do grânulo e proporcionando um aumento na viscosidade. Este ingrediente também possui efeitos benéficos sobre as propriedades texturais da massa pré-gelatinizada produzida através de extrusor de alta temperatura (TAMSTORF, s.d.).

Ormenese (1998) testou o efeito da adição dos emulsificantes monoglicerídeos destilados e estearoil-2-lactil-lactato de sódio na produção pastas alimentícias de arroz obtidas através de método convencional. Foi observado neste estudo que com a adição destes emulsificantes, houve diminuição da perda de sólidos solúveis durante o cozimento, de 17,1% para 7,8 e 8,5%, respectivamente.

Ormenese (2002), aplicando a metodologia de superfície de resposta estudou a influência da adição de farinha de arroz pré-gelatinizada (31,6 a 48,4%) clara de ovo desidratada (0 a 2%) e monoglicerídeos destilados (0 a 6,4%) nas características de macarrão de arroz produzido pelo processo convencional. Os produtos obtidos apresentaram uma melhor firmeza e extensibilidade da massa através da utilização de maiores quantidades de farinha pré-gelatinizada e de clara de ovo desidratada. Enquanto que o monoglicerídeo destilado reduziu a perda de sólidos solúveis e a pegajosidade da massa após cozimento. De acordo com os resultados obtidos quanto a perda de sólidos e extensibilidade, verificou-se que a melhor formulação deveria conter 6,4% de monoglicerídeo destilado e 2% de clara de ovo desidratada.

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 1999), o uso de [http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=\(aditivos+alimentares+ou+coadjuvantes\)\(sim.disp.\)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=10&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h2http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=\(aditivos+alimentares+ou+coadjuvantes\)\(sim.disp.\)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=10&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h4](http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=(aditivos+alimentares+ou+coadjuvantes)(sim.disp.)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=10&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h2http://ww2.in.gov.br:85/netacgi/nph-brs?s1=(aditivos+alimentares+ou+coadjuvantes)(sim.disp.)&l=1000&D=DOFI&f=G&p=1&r=10&u=http://ww2.in.gov.br:85/netahtml/-h4) aditivos deve ser limitado a alimentos específicos, em condições específicas e ao menor nível para alcançar o efeito desejado. Os emulsificantes permitidos como boas práticas de fabricação (BPF) para uso em massas alimentícias são: ésteres de ácido diacetil tartárico e ácidos graxos com glicerol, ésteres de ácido diacetil tartárico, e mono e diglicerídeos, ésteres de propileno glicol, esteroil lactil lactato de sódio, estearoil lactil lactato de cálcio, estearoil fumarato de sódio, mono e diglicerídeos, ésteres graxos de sacarose, ésteres de glicerol sacarose, monoestearato de sorbitana, triestearato de sorbitana, monooleato de sorbitana, monolaurato de sorbitana e monopalmitato de sorbitana, todos na proporção de 0,5% (g/100g produto seco).

I.2.9. Massas alimentícias instantâneas

Segundo Nagao (1995), a primeira massa alimentícia instantânea surgiu no Japão, em 1958. A introdução, em 1971, deste tipo de massa embalada em copo foi o maior avanço dos produtos de conveniência.

As massas alimentícias instantâneas são produtos que possuem como característica principal o tempo de cozimento reduzido ou desnecessário. São de fácil e rápido preparo e pronto para o consumo, através da hidratação a frio ou a quente (BRASIL, 2000).

De acordo com a Resolução RDC N° 93, de 31 de outubro de 2000, do Ministério da Saúde, o processo de instantaneizar deve envolver etapas adicionais de pré-cozimento e desidratação por fritura ou outros meios. O emprego da secagem por fritura requer que o produto final possua teor máximo de umidade de 10% (g/100g). No caso de secagem por ar quente ou outros meios (exceto por fritura), requer teor de umidade inferior a 14,5% (g/100g) (BRASIL, 2000).

Várias técnicas de produção de massas instantâneas vêm sendo estudadas. O processo de instantaneização pode ocorrer através do processo de fritura (KOHLWEY *et al.*, 1995) ou da exposição da massa em água fervente (DUTKOSKY, 1996), do vapor (KOHLWEY *et al.*, 1995) ou de extrusores termoplásticos (TSAO *et al.*, 1976; LICETTI, 1993, BORGES *et al.*, 2003; NABESHIMA *et al.*, 2003). Outros pesquisadores também relatam sobre o uso de energia de microondas antes da desidratação ou fritura (PAGANI, 1986; PAPOTTO & ZORN, 1986; QUAGLIA, 1988).

I.2.10. Extrusão de massas alimentícias

A utilização de extrusores de alta temperatura e alta pressão seria benéfica na indústria de massas para simplificação das etapas de produção (amassamento, pré-cozimento e moldagem) numa operação unitária. Muitas

etapas dos processos (misturar, amassar, dispersar, plasticizar, gelatinizar, texturizar, dissolver, cozinhar, derreter, torrar, caramelizar, esterilizar, secar, cristalizar, reagir e dar forma) podem ser combinadas através da escolha adequada dos parâmetros e desenho do extrusor para produção de massas alimentícias instantâneas (MEUSER & WIEDMANN, 1989; YEH & SHIAU, 1999). Conforme Wasserman *et al.* (1992), a combinação de cisalhamento, temperatura e pressão durante o processamento promovem diversas transformações moleculares, tais como a fragmentação do amido e outros tipos mais complexos de interação, envolvendo carboidratos, proteínas e lipídeos.

Abecassis *et al.* (1994), estudaram a influência das condições de extrusão (rotação do parafuso, pressão e temperatura) sobre a qualidade da massa alimentícia produzida de semolina. A qualidade de cozimento foi altamente influenciada pelas condições de processamento, sendo a temperatura um dos fatores mais importantes. O aumento da hidratação da semolina apresentou efeitos benéficos sobre todos os parâmetros da qualidade de cozimento através da redução da viscosidade da massa. Enquanto que a combinação de alta temperatura de extrusão e alta rotação do parafuso melhorou a qualidade do produto final através da redução do tempo de residência do produto no extrusor.

Tsao *et al.* (1976), utilizou temperaturas de extrusão de 74-113°C, 20-35% de umidade e rotação do parafuso de 30-125 rpm. O produto obtido apresentou um tempo de cozimento 3 vezes menor que o convencional, porém não resistiu ao sobrecozimento.

Licetti (1993) testou o enriquecimento da massa alimentícia de arroz com farinha de soja desengordurada. Neste trabalho foram utilizados diferentes níveis de proteína de soja (12,9 a 27,1%), e de temperaturas (71,7 a 128,3°C). Observou-se aumento do teor de sólidos solúveis na água de cozimento à medida que aumentou a porcentagem de adição de proteína de soja.

Nabeshima *et al.* (2003) estudaram o efeito da adição dos emulsificantes estearoil lactil lactato de sódio (ELLS) e monoglicerídio destilado (MGD) e suas misturas, em massas alimentícias de arroz. As massas foram processadas utilizando extrusor de laboratório Brabender de rosca única, matriz do tipo laminar (5 orifícios de 0,2 x 0,8mm), e temperatura de 90°C nas 1ª e 3ª zonas e de 80°C na 2ª zona. A mistura de ELLS e MGD (0,25g e 0,75g) apresentou os melhores resultados quanto ao aumento de peso, aumento de volume e perda de sólidos. No entanto as massas contendo MGD individual ou em mistura, apresentaram fissuras laterais após o cozimento.

Borges *et al.* (2003), avaliaram as propriedades de cozimento e físico-químicas de massas alimentícias pré-cozidas à base de farinha de quinoa e farinha de arroz, utilizando extrusão termoplástica. Foram utilizadas temperaturas de 60 e 77°C e matriz 1 x 1 mm. As massas alimentícias apresentaram a metade do tempo de cozimento da massa comercial, mas baixa porcentagem de aumento de volume e alto teor de sólidos solúveis. Estes resultados foram atribuídos às características intrínsecas de cada matéria-prima.

I.3. CONCLUSÕES

De acordo com esta revisão concluiu-se que:

- A substituição do trigo por outras matérias-prima e/ou a combinação com fontes protéicas (soja, quinoa) requer a adição de aditivos para melhorar a qualidade sensorial e as propriedades de cozimento;
- A utilização de matérias-primas com alto teor de amilose, a adição de emulsificantes e amido pré-gelatinizado influenciam na melhoria das propriedades de cozimento e textura das massas alimentícias sem glúten;

- O processo de extrusão termoplástica além de simplificar as etapas de produção das massas alimentícias sem glúten, promove a instantaneização do produto.

I.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABECASSIS, J.; ABBOU, R.; CHAURAND, M.; MOREL, M.H.; VERNOUX, P. Influence of extrusion conditions on extrusion speed, temperature, and pressure in the extruder and on pasta quality. **Cereal Chemistry**, v.17, n.3, p.247-253, 1994.
- ABIMA – Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias. Disponível em: <http://www.abima.com.br> Acesso em: 07/05/2007.
- ALMEIDA, A.F.L.; RIBEIRO, D. O mercado brasileiro de alimentos industrializados. Produção e demanda: situação atual e perspectivas. **Associação Brasileira da Alimentação (ABIA)**, São Paulo 1998. p.24.
- BARBIERI, D. Doença celíaca. In: BARBIERI, D. KODA, Y.K., eds. **Doenças Gastrenterológicas em Pediatria**. Atheneu, São Paulo p.176-210, 1996.
- BECKWITH, A.C.; WALL, J.S. Reduction and reoxidation of wheat glutenin. **Biochem. Biophys. Acta**, v.130, p.155, 1966.
- BORGES, J.T. da S.; ASCHERI, J.L.R.; ASCHERI, D.R.; NASCIMENTO, R.E.do; FREITAS, A.S. Propriedades de cozimento e caracterização físico-química de macarrão pré-cozido à base de farinha de quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) e de farinha de arroz (*Oryza sativa*, L) polido por extrusão termopástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.21, n.2, p.303-322, 2003.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução ANVS nº 385, de 5 de agosto de 1999. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seu limites máximos para a categoria 6: Cereais e produtos de ou a base de cereais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 9 de agosto de 1999. Seção 1, pt.1.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC Nº 93, de 31 de outubro de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de massa alimentícia. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 11 de novembro de 2000. Seção 1, pt.1.

- CAPERUTO, L.C. **Desenvolvimento e avaliação de massa tipo macarrão para celíacos.** Campinas: UNICAMP, 1999. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) – FEA/UNICAMP, 1999.
- CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz.** Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, 1999. 30p.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Sétimo levantamento de avaliação da safra 2006/07 – abril de 2007. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conaweb/download/safra/7_levantamento_abr2007.doc, acesso em 21/05/07.
- COLE, M.E.; JOHNSON, D.E.; COLE, R.W.; STONE, M.B. High temperature-short time pasta, processing: effect of formulation on extrudate properties. **Journal of Food Science**, v.55, n.6, p.1651-1656, 1990.
- CUBBADA, R. Nutricional value of pasta. Effects of processing conditions. **Italian Food e Beverage Technology**, v.3, p.27-33, 1994.
- CUNIN, C.; HANDSCHIN, S.; WALTHER, P.; ESCHER, F. Structural changes of starch during cooking of durum wheat pasta. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.**, v.28, p.323-328, 1995.
- DUTCOSKY, S.D.; FUGMANN, H.A.J.; WASZCZYNSKYJ, N. Desenvolvimento de tecnologia para fabricação de massas alimentícias isentas de glúten, tipo espagete pré-cozido. **Boletim do CEPPA**, v.14, n.1, p.111-130, 1996.
- EL-DASH, A.A. Molecular structure of gluten and viscoelastic properties of dough: a new concept. **Proceedings of the First Brazilian Congress Proteins**. Ed. Unicamp: Campinas, p.513-530, 1991.
- FEILLET, P. The biochemical basis of pasta cooking quality – its consequences for durum wheat breeders. **Sciences des Aliments**, v.4, p.551-566, 1984.
- FUGMANN, H.A.J.; BUENO, A. de D. Macarrão formulado com sarraceno. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.3, n.2, p.39-60, 1985.
- GREENWOOD, G.T.; EWART, J.A.D. Hypothesis for the structure of glutenin in relation to rheological properties of gluten and dough. **Cereal Chemistry**, v.52, n.2, p.146-153, 1975.
- JULIANO, B.O.; SAKURAI, J. 1995. Miscellaneous rice products. In: **Rice: Chemistry and Technology**, JULIANO, B.O. American Association of Cereal Chemistry: Saint Paul, 2ed. p.569-618.

- KASARDA, D.D.; BERNARDIN, J.E.; NIMMO, C.C. Wheat proteins. Chap.4. In: **Advanced Cereal Science and Technology**, v.1. ed. by POMERANZ, Y. American Association of Cereal chemistry, 1976.
- KIM, Y.S.; WIESENBERN, D.P. Starch noodle quality as related to potato genotypes. **Journal of Food Science**, v.61,n.1, p.248-252, 1996.
- KOHLWEY, D.E.; KENDALL, J.H.; MOHINDRA, R.B. Using the physical properties of rice as a guide to formulation. **Cereal Foods World**, v v.40, p.728-732, 1995.
- LICETTI, A.E.D. **Efeito da temperatura de extrusão e do teor de proteína da farinha de soja desengordurada na qualidade do macarrão instantâneo de arroz**. Campinas: UNICAMP, 1993. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – FEA/UNICAMP, 1993.
- MANSEY, J. Optimale parameter für die Teigwarenherstellung am beispiel von Langwaren. **Getreide Mehl und Brot**, n.35, 1981.
- MATSUO, R.R. Processo comercial de produção de massas alimentícias. In: **Programa de moagem e processamento de trigo durum para brasileiros**. São Paulo, 17 a 27 de 08/1992.
- MESTRES, C.; COLONNA, P.; ALEXANDRES, M.C.; MATENCIO, F. Comparison of various processes for making maize pasta. **Cereal Chemistry**, v.17, p.277-290, 1993.
- MEUSER, F.; WIEDMANN, W. Extrusion plant design. In: **Extrusion Cooking**. MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J.M. (ED.). St. Paul: AACC, p.92, 1989.
- NABESHIMA, E.H.; HASHIMOTO, J.M.; EL-DASH, A.A. Efeito da adição de emulsificantes em massas alimentícias sem glúten produzidas com extrusora termoplástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.21, n.2, p.223-238, 2003.
- NAGAO, S. Wheat products in East Ásia. **Cereal Foods World**, v.40, n.7, p.482-487, 1995.
- ORMENESE, R. de C.S.C. Influência da adição de emulsificantes nas características de cozimento do macarrão de arroz obtido pelo processo convencional de produção de massas alimentícias. **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. SBCTA: Rio de Janeiro, p.754-757, 1998.
- ORMENESE, R. de C.S.C. **Efeito da adição de farinha de arroz pré-gelatinizada, clara de ovo e monoglicerídeos nas características sensoriais e na qualidade do macarrão de arroz produzido pelo processo**

- convencional.** Campinas: UNICAMP, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – FEA/UNICAMP, 2002.
- PAGANI, M.A. Pasta products from non conventional raw materials. Ch.6. In: CANTARELLI, C. e MERCIER, C. Eds. **Pasta and Extrusion Cooked Foods: Some Technological and Nutritional Aspects.** p.52. Elsevier Applied Science Publishers: London, U.K. 1986.
- PAPOTTO, G.; ZORN, F. Recent developments of pasta products as convenience foods. Ch.7. In: MERCIER, C e CANTARELLI, C. **Pasta and Extrusion Cooked Foods: Some Technological and Nutritional Aspects.** Elsevier Applied Science Publishers: London, U.K. 1986.
- POLANCO, I.; MOLINA, M.; PIETRO, G.; CARRACO, S.; LAMA, R. Dieta y enfermedad celíaca. **Alimentaria**, v.33, n.264, p.91-93, 1995.
- POMERANZ, Y. Composition and functionality of wheat flour components. In: **Wheat: Chemistry and Technology.** Saint Paul: A.A.C.C., v.2, p. 219-370, 1988.
- QUAGLIA, G.B. Other durum wheat products. Ch.5. In: FABRIANI, G. e LINTAS, C. **Durum Wheat: Chemistry and Technology.** p.263. American Association of Cereal Chemists: Saint Paul. 1988.
- SAPORITI, L.; SAPORITI, M. Doença celíaca, a importância do tratamento. Disponível em: <http://www.acelbra-sc.org.br/sitenovo/saudeluc.htm>. Acesso em: 11/06/2006.
- SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.45, p.564-573, 1968.
- SERENO, D. Doença celíaca. Disponível em: <http://www.acesa.com/viver>. Acesso em: 08/06/2004.
- TAHA, S.A.; KOVÁCS, Z.; SÁGI, F. Evaluation of economical pasta products prepared from durum semolina/yellow corn flour/soy flour mixtures. I- Mixing properties, chemical composition and colour components. **Acta Alimentaria**, v.21, n.2, p. 153-162, 1992a.
- TAHA, S.A.; KOVÁCS, Z.; SÁGI, F. Evaluation of economical pasta products prepared from durum semolina/yellow corn flour/soy flour mixtures. II- Mixing properties, chemical composition and colour components. **Acta Alimentaria**, v.21, n.2, p. 163-170, 1992b.
- TAMSTORF, S. Emulsifiers for bakery and starch products. Catálogo **Danisco Ingredientes.** Danisco Ingredients: Denmark, p.54, s.d.
- TOH, T.S. Rice noodles preparation. **European patent** 0738473A2, 1996.

- TOLOVA, N. K.; SEIBEL, W. Manufacture of rice and maize based cereal products. **Getreide Mehl und Brot**, v.46, n.5, p.149-154, 1992.
- TSAO, T.; BEETNER, G.; LORENZ, K.; FREY, A. Extrusion processing of instant rice spaghetti. **Lebensmittel Wiss. und Technology**, v. 9, 96-98, 1976.
- WASSERMAN, B. P.; WEN, L. F.; CHAN, K. Molecular transformations of starch and protein during twin-screw extrusion processing of corn meal. In.: **Food Extrusion Science and Technology**, KOKINI, J. L.; HO, C.T; KARWE, M. V. eds. Marcel Dekker: New York, 1992.
- WU, Y.; SEIB, P.A. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. **Cereal Chemistry**, v.67, n.2, p.202-208, 1990.
- YEH, An- I; SHIAU, SY-YU. Effects of oxido-reductants on rheological properties of wheat flour dough and comparison with some characteristics of extruded noodles. **Cereal Chemistry**, v.76, n.5, p.614-620, 1999.

CAPÍTULO II

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA PARA O APROVEITAMENTO DO SUBPRODUTO DO BENEFICIAMENTO DO ARROZ

Chemical modification of the rice flour as alternative use of the by-product of the milling of rice

RESUMO

Este trabalho apresenta revisão de literatura sobre a viabilidade de utilização da farinha de arroz modificada mediante fosfatação e acetilação. Foram abordados aspectos do aproveitamento do subproduto do beneficiamento do arroz, propriedades e usos da farinha de arroz, além do procedimento de preparo e propriedades dos amidos modificados. Conclui-se que a farinha de arroz possui propriedades especiais que podem contribuir de forma diferenciada na produção de novos produtos e a sua modificação química pode ampliar sua possibilidade de uso na indústria alimentícia.

Palavras-chave: farinha de arroz, amido modificado quimicamente.

ABSTRACT

This work presents review about the possibilities of the use for food of the rice flour by chemical modification by phosphation and acetylation. It approaches aspects about the use of the by-product of the milling of rice, the properties and uses of rice flour, besides the preparation procedure and properties of the modified starches. It concludes that the rice flour has special properties that can contribute for the production of new products, and the chemical modification could enlarge the possibilities of uses in food industry.

Keys-words: rice flour, chemically modified flour.

II.1. INTRODUÇÃO

Segundo levantamentos da CONAB, na safra de 2006/07, a produção brasileira de arroz está estimada em cerca de 11,2 milhões de toneladas, abaixo da quantidade consumida que é de aproximadamente 12,8 milhões de toneladas (CONAB, 2007). Mesmo que a produção não seja relevante, um dos motivos que tem levado muitos pesquisadores a estudar esta matéria-prima é o aproveitamento de seus subprodutos, os grãos quebrados.

No Brasil, o arroz é consumido principalmente na forma de grãos inteiros, descascados e polidos, ao contrário do que ocorre com o trigo e milho, que são transformados em outros produtos antes do consumo (CASTRO *et al.*, 1999). Alguns pesquisadores consideram a utilização do arroz como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos com maior valor agregado, tornando-o inacessível ao poder de compra da maioria da população mundial, tradicionalmente consumidora de arroz (ADAIR, 1972; CASTRO *et al.*, 1999). No entanto, uma alternativa viável pode ser o aproveitamento de subprodutos (ADAIR, 1972), resultantes do beneficiamento do arroz (CASTRO *et al.*, 1999), e estes possuem menor valor comercial, cerca de 50% do preço em relação aos grãos inteiros (CÔRREA *et al.*, 2007). Atualmente os grãos quebrados são destinados à ração animal, e em menores proporções para “pet foods”, vinícolas e cervejarias (SHIH *et al.*, 1999).

O arroz também têm sido pesquisado como ingrediente para produção de cereais matinais, produtos hipoalergênicos, fórmulas infantis e alimentos de baixa caloria. (LUNDUBWONG & SEIB, 2000). Para agregar valor a esta matéria-prima e ampliar sua utilização, uma das alternativas de aproveitamento dos grãos quebrados seria através da modificação química, tornando as propriedades tecnológicas de maior interesse industrial e comercial (JULIANO & SAKURAI, 1995).

O objetivo desta revisão foi verificar a viabilidade da utilização dos subprodutos do beneficiamento do arroz através de modificação química agregando-lhes valor e proporcionando aos industriais uma matéria-prima econômica e com propriedades tecnológicas diferenciadas.

II.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.2.1. Beneficiamento do arroz

Segundo CÔRREA *et al.* (2007), o beneficiamento dos grãos de arroz envolve várias operações unitárias. Durante estas operações, os grãos são submetidos a várias forças de impacto, cisalhamento e fricção principalmente durante o descascamento e polimento, sendo que a magnitude dos danos causados durante o processamento depende das propriedades físicas e mecânicas dos grãos.

As principais etapas do beneficiamento do arroz (Figura II.1) são o descascamento, do qual se extrai cerca de 20% de casca, seguida pelas etapas de brunimento e polimento, onde é retirado, parcial ou totalmente, o embrião e a maior parte do pericarpo que recobre o grão. Desta etapa, resulta o farelo que representa aproximadamente 8% do peso do produto em casca. Após, procede-se à etapa de separação das frações de grãos quebrados (14%) e inteiros (58%). Para finalizar realiza-se a separação das frações dos grãos quebrados em grandes, médios e quirera (CASTRO *et al.*, 1999).

Considera-se grão quebrado, o pedaço de arroz que fica retido na peneira de 1,6mm de diâmetro e apresenta comprimento inferior a três quartas partes do comprimento mínimo da classe a que pertence. Enquanto que a quirera é a parte que vaza na referida peneira (BRASIL, 1989), sendo formada por fragmentos dos grãos que se rompem durante o processo de beneficiamento e é decorrente do

efeito da aplicação de uma força mecânica externa nos grãos, o que ocasiona a divisão em pequenos pedaços. Podem ser ainda resultantes de grãos fissurados, portadores de pequenas trincas decorrentes de ação mecânica interna originada por condições externas não mecânicas, ocasionadas durante o descasque (LOPES, 1989). Conforme Castro *et al.* (1999), além do manejo dos equipamentos, outra causa de quebra do grão no beneficiamento seria por razões inerentes ao próprio grão. Segundo o autor, os grãos podem conter alguns problemas (gessados, mal formados ou danificados) e conseqüentemente mais susceptíveis à fragmentação durante o descascamento e polimento. Outro fator é a secagem, pois se for mal conduzida, também pode contribuir para a quebra.

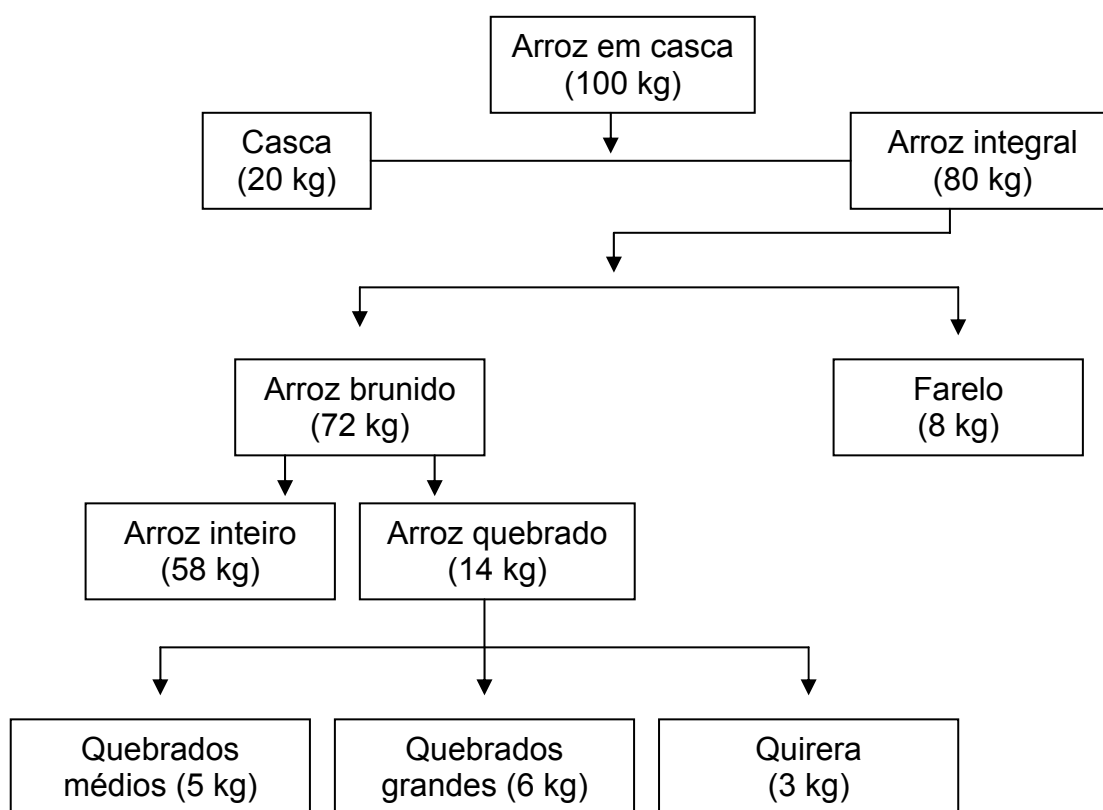


Figura II.1. Beneficiamento do arroz em casca com as proporções aproximadas de seus produtos e subprodutos.

Fonte: Castro *et al.*, 1999.

II.2.2. Amido e farinha de arroz

O grânulo do amido de arroz é muito pequeno, se comparado ao do milho (15µm) e com o trigo (30µm), variando de 2 a 10µm. A estrutura do grânulo tem um formato dodecaedro pentagonal, o qual pode ser devido à compressão do grânulo de amido durante o desenvolvimento do grão (JULIANO, 1972). O grânulo de arroz possui uma dispersão intrínseca de corpos protéicos através da matriz amilácea, o que dificulta o isolamento do amido (DEOBALD, 1972). De acordo com Lundubwong e Seib (2000), o amido de arroz está ligado às proteínas, ocorrendo na forma de corpos protéicos I e II, ou seja, CP I e CP II. O CP I é uma prolamina que corresponde a 20% do total das proteínas, enquanto que a CP II é uma glutelina que responde por 60% do total das proteínas. Ambas as proteínas são hidrofóbicas e resistentes ao intumescimento em água, a pH neutro. Existe também uma fração descaracterizada presente ao redor dos grânulos de amido. Além do problema da presença de proteínas, os minúsculos grânulos de amido de arroz são lentamente sedimentados em água, resultando em perdas durante a separação e purificação do amido.

O amido purificado possui custo mais elevado que o da farinha, para um mesmo cereal (RANKIN *et al.*, 1964; DEOBALD, 1972). Alguns pesquisadores (LUNDUBWONG & SEIB, 2000; SHIH *et al.*, 1999) estudaram métodos de isolamento do amido de arroz de forma a otimizar o processo. Conforme estes autores, a separação das proteínas do amido de arroz requer tratamentos alcalino, detergente ou enzimático (protease), cujo custo inviabiliza o uso do amido de arroz. De acordo com Lundubwong e Seib (2000), a utilização tanto de álcali como de detergentes aniônicos resultam em amido de alta pureza, no entanto este procedimento gera grande quantidade de efluentes. Neste trabalho, a extração do amido de arroz sob as condições de 34 a 37% de sólidos (farinha de arroz), 1,1% de protease, pH 10,0 e temperatura de digestão de 55°C/ 18h, resultou em 95% de amido e 0,5% de proteína. O alto tempo de reação e a utilização de enzima tornaram o processo muito caro.

Conforme Deobald (1972), apesar do menor custo, a farinha de arroz não possui volume de produção expressiva por não apresentar aplicação competitiva, isto em relação ao trigo, mas possui algumas características especiais, que a torna importante ingrediente alimentício e que deveria ser explorada, por ser reconhecidamente não alergênica; possuir variedades com ampla faixa de teor de amilose, o que permite a seleção de acordo com a finalidade; não ser tóxica para o celíaco, podendo ser utilizada como substituto do trigo para elaboração de produtos sem glúten. O pequeno tamanho dos grânulos de amido permite que ao serem cozidos, tenham textura extremamente suave; sabor e aroma brandos (POLANCO *et al.*, 1985), baixos níveis de sódio e alta proporção de amidos facilmente digeríveis (TORRES *et al.*, 1999).

As farinhas de arroz vêm sendo utilizadas para preencher necessidade particular da indústria ou do consumidor, tais como alimentos infantis, produtos cárneos, formulação de panquecas e *waffles*, cereais matinais, massa e farinha para empanados ou como parte da formulação de pães, massas de pizza e *mufins*, além de ser muito utilizado nas formulações de produtos alimentícios para portadores da doença celíaca (DEOBALD, 1972; BEAN & NISHITA, 1985).

II.2.3. Farinhas e amidos modificados

A demanda por amidos modificados quimicamente está expandindo, a substituição do amido pela farinha, representa alternativa viável para esta finalidade, por possuírem elevados teores de amido e por serem mais econômicos. Contudo, conforme Rankin *et al.* (1964), comparada com o amido, a quantidade de farinha utilizada para essa finalidade é pequena, devido à falta de alguns requisitos, especialmente pela sua maior viscosidade de pasta.

De acordo com a Tabela II.1, podemos verificar que o principal componente da farinha de arroz é o amido, constituindo cerca de 77,4% para o arroz integral, e 80,4% para o arroz polido. Desta forma, a farinha de arroz foi

tratada considerando somente o seu componente majoritário, o amido (CASTRO *et al.*, 1999).

Tabela II.1. Composição do grão de arroz

Composição	Arroz	
	Integral	Polido
Água (%)	12,0	12,0
Proteína (%)	7,5	6,7
Gordura (%)	1,9	0,4
Carboidratos (g) (amido e açúcares)	77,4	80,4
Fibra (g)	0,9	0,3
Cinza (%)	1,2	0,5
Cálcio (mg)	32,0	24,0
Fósforo (mg)	221,0	94,0
Potássio (mg)	214,0	92,0
Tiamina (mg)	0,34	0,07
Riboflavina (mg)	0,05	0,03
Niacina (mg)	4,7	1,6

Fonte: Castro *et al.*, 1999.

O arroz não é uma fonte primária de extração de amido para ser modificado, uma vez que a maioria desse grão é consumida na forma de grãos inteiros, diferente do milho, onde grande proporção é utilizada para ração animal, o que justifica a ampla utilização e quantidade de informações utilizando esta matéria-prima e explica a existência de poucos trabalhos utilizando o arroz (SHARP & SHARP, 1985). Contudo devemos considerar que a utilização dos subprodutos do arroz como fonte mais econômica (ADAIR, 1972), e que a indústria de alimentos devido à variedade de produtos, necessita de produtos amiláceos com diferentes propriedades funcionais.

A modificação do amido nativo tem se tornado um importante fator no crescimento do mercado de produtos amiláceos, conferindo propriedades tecnológicas, tais como capacidade de espessamento, de ligação, formação de gel e textura. Isso porque os amidos não modificados têm uso limitado na indústria de

alimentos, pois intumescem com relativa facilidade e rompem com a mínima injúria, produzindo uma estrutura fraca, pasta coesiva ou géis indesejáveis (FOCUS..., 1993).

Segundo Bradley (1992), a correta especificação do amido para uma aplicação particular é necessária para explorar suas características na produção de alimentos. A ampla variedade de utilização dos amidos em alimentos tem levado ao desenvolvimento de amidos especiais.

As modificações podem ser promovidas por processos físicos, químicos, genéticos e/ou enzimáticos, dependendo das necessidades específicas (LIGHT, 1990). Os amidos modificados são definidos pela fonte, tratamento prévio, proporção de amilopectina e de amilose, peso molecular ou grau de polimerização, tipo de substituinte ou derivado, grau de substituição, forma física e componente associado (ORTHOEFER, 1987).

Os amidos modificados são caracterizados através de alguns parâmetros, os quais são mais freqüentemente dependentes do tipo de derivado que está sendo produzido. O grau de substituição (GS), característica de todos os amidos derivados, é uma determinação do número médio, expresso em base molar, de grupos hidroxilas de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivada.

$$GS = 162W/100M - (M-1)W$$

Onde: W= peso do substituinte (%), M= massa molecular do substituinte.

O número máximo possível para o amido é um GS de três, desde que três unidades hidroxilas são potencialmente disponíveis. Muitos amidos modificados existentes no comércio têm GS menor que 0,2 (RUTENBERG & SOLAREK, 1984).

As modificações mais amplamente utilizadas para o melhoramento das propriedades do amido para fins alimentícios são o intercruzamento e a acetilação, por proporcionarem grande estabilidade e satisfazem necessidades específicas

para uma grande variedade de sistemas alimentícios (RUTENBERG & SOLAREK, 1984; MOORTHY, 1985; WURZBURG, 1986; LIGHT, 1990).

II.2.4. Amidos fosfatados diéster ou intercruzados

O U.S. Food e a Food and Drug Administration (FDA, 2007) permite o uso em alimentos de amidos modificados com ortofosfato monossódio ou trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), e oxicleto de fósforo (máximo de 0,1%). Acima de 6% de ácido fosfórico em combinação com 20% (no máximo) de uréia pode ser usado para produzir amidos modificados para uso na fabricação de papel que entre em contato com certos alimentos (SOLAREK, 1984). Segundo as normas brasileiras, os amidos quimicamente modificados deverão obedecer às especificações estabelecidas pelo Food Chemical Codex (BRASIL, 1999), são permitidos somente o uso de oxicleto de fósforo, tripolifosfato e trimetafosfato de sódio (TMS), sendo a limitação e tolerância residual máxima no produto acabado de, no máximo, 0,04%, calculada como fósforo (BRASIL, 1977).

Conforme Wurzburg (1986) deve-se empregar TMS em meio alcalino para produção de amido diéster, sendo que Hahn e Hood (1980) constataram que o produto também contém alguns grupos monoéster. Segundo Wurzburg (1986) e Kasemsuwan e Jane (1994), muitos dos reagentes de intercruzamento ou diéster também produzem derivados monoéster como subprodutos. A proporção de derivados monoéster e diéster pode ser controlada através do pH da reação. Em pH entre 8-12 há maior probabilidade de ocorrer o intercruzamento, enquanto que em pH abaixo de 6, há maior ocorrência de derivados monoéster.

Segundo Wurzburg (1986), as condições de reação usadas para produção de amidos com ligação cruzada variam amplamente, dependendo dos reagentes específicos, bi ou polifuncionais. Em geral, muitas das reações são realizadas em

suspensões aquosas de amido variando da temperatura ambiente a aproximadamente 50°C. Frequentemente, um álcali, tal como o hidróxido de sódio é usado para promover a reação. As reações são normalmente realizadas sob condições neutras a levemente alcalinas, mas abaixo do nível em que poderá intumescer o amido. Se a reação é conduzida em suspensão aquosa do amido, quando o desejado nível de ligação cruzada (usualmente mensurada através de alguns tipos de testes reológicos ou de viscosidade) é atingido, a suspensão é neutralizada e o amido é filtrado e lavado para remover sais.

Os amidos fosfatados têm se tornado, nestes últimos anos, amidos derivados extremamente utilizados, sendo a ligação cruzada uma das mais importantes modificações químicas, que leva a uma estrutura macromolecular mais rígida no interior do grânulo. Estas ligações reforçam as ligações de hidrogênio natural, retardam a velocidade de absorção de água do grânulo, intumescem e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura (FOCUS..., 1993).

A presença de ligação cruzada proporciona ao grânulo de amido um aumento na resistência ao intumescimento e gelatinização; as pastas cozidas de amido possuem maior viscosidade; a resistência das pastas do amido ao efeito do calor ou pH baixo é aumentada; as características de elasticidade e coesividade, típicas do amido de mandioca são reduzidas, dando uma pasta cremosa e suave (FOCUS..., 1993).

Quando o amido contendo ligação cruzada é aquecido em água, as ligações de hidrogênio podem ser enfraquecidas ou destruídas; contudo, o grânulo irá manter a sua estrutura, sustentada através de ligações químicas, do tipo covalente. Desde que o intercruzamento do amido envolva tratamento do mesmo em seu estado granular, o teor de ligações químicas cruzadas introduzidas é usualmente muito pequeno em relação ao peso do amido, e ao número total de unidades de anidroglicose presentes no grânulo (WURZBURG, 1986).

O grau de ligação cruzada no amido é normalmente muito baixo, o que dificulta a quantificação direta através de métodos químicos. As propriedades físicas, tais como viscosidade através de viscoamilógrafo e poder de intumescimento são geralmente utilizadas para estimar o grau de ligação cruzada (RUTENBERG & SOLAREK, 1984; KASEMSUWAN & JANE, 1994).

Este tipo de modificação é útil em sistemas alimentícios onde são requeridas as propriedades de estabilidade ao cozimento, cisalhamento e pH ácido, tal como em molhos para salada, alimentos para bebês, enlatados e tortas para frutas (LIGHT, 1990). Alguns pesquisadores vêm estudando a aplicação deste tipo de farinha/amido modificado, como substituto da farinha de trigo para produção de pães (INAGAKI & SEIB, 1992; CLERICI, 1997; MIYAZAKI *et al.*, 2005).

II.2.5. Propriedades do amido de arroz intercruzado

Yeh & Yeh (1993), obtiveram amido de arroz intercruzado utilizando solução de amido de 35%, 0,1% de oxicleto de fósforo, pH alcalino de 10,5, sulfato de sódio a 5%, temperatura de reação de 35°C e tempos de reação variáveis (15, 30, 60 e 120 minutos). O grau de substituição aumentou de $2,86 \times 10^{-4}$ para $3,66 \times 10^{-4}$, com o aumento do tempo de reação. De acordo com os resultados, o inter cruzamento reforçou a ligação das moléculas de amido e manteve a integridade do grânulo de amido.

Chatakanonda *et al.* (2000), inter cruzaram o amido de arroz utilizando trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio. O grau de substituição foi de 0; 9,2; 26,2 e 29,2%. O inter cruzamento alterou significativamente a gelatinização do amido de arroz para temperatura mais elevada, mas não afetou significativamente a entalpia. O atraso na gelatinização e na retrogradação foi evidente devido ao restrito intumescimento e a reduzida hidratação nos grânulos de arroz.

Liu *et al.* (1999) estudaram as propriedades do amido de arroz inter cruzado com reagente trimetafosfato de sódio. Neste estudo verificaram que a modificação do amido de arroz pode ser útil no aumento da viscosidade de pasta à quente ou fria. Observaram também aumento na força do gel e na estabilidade ao congelamento e ao descongelamento.

II.2.6. Amidos acetilados

Para a reação de acetilação a legislação americana (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2007) e a brasileira (BRASIL, 1998) permitem o uso de até 10% de anidrido acético, tendo um produto final com no máximo 2,5% de grupos acetil.

Os amidos acetilados, além de sua composição normal contêm grupos acetil ligados a moléculas de amido através de ligação covalente. A introdução desses grupos substituintes diminui marcadamente a temperatura de gelatinização, enquanto que o intumescimento e a solubilidade aumentam. As propriedades deste tipo de amido variam de acordo com o grau de substituição (RUTENBERG & SOLAREK, 1984). Os amidos altamente acetilados e outros ésteres com GS de 2 a 3 são de interesse devido à solubilidade em solventes orgânicos e a termoplasticidade. Estes possuem importante função na exploração das propriedades de amilose e pelas propriedades de filme. Enquanto que os de GS intermediário variam de 0,3 a 1, e são tipificados através da sua solubilidade em água. Já os derivados de baixo GS (0,01 a 0,2), têm a estrutura granular preservada após a reação de derivação (JAROWENKO, 1986). A aplicação deste último está baseada nas propriedades de formação de filme, ligação, adesividade, espessamento, estabilização e textura (GRAAF *et al.*, 1998).

Como toda reação química, a acetilação depende de fatores, como concentração do reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisadores (WHISTLER & DANIEL, 1990). De acordo com o estudo realizado por Jarowenko

(1986), a reação de acetilação ocorre tanto no amido granular, como no pré-gelatinizado em meio aquoso com anidrido acético e na presença de hidróxido de sódio diluído, não sendo necessário o pré-tratamento de ativação. Aparentemente, a ativação suficiente ocorre em “situ” em pH entre 7 a 11, controlado com hidróxido de sódio 3% e adição de anidrido acético no curso da reação. O pH ótimo parece depender do tipo de amido e da temperatura utilizada. Entre 25 a 30°C o pH foi de 8 a 8,4 e em temperaturas elevadas (38°C) foi de 7,0.

As condições de reação de acetilação que propiciam maior rendimento foram obtidas utilizando anidrido acético e solução diluída de hidróxido de sódio, adicionados em velocidade moderada, enquanto se faz a manutenção do pH na faixa ótima de 8,0 a 8,4 (25°C), durante o curso da reação. A reação é usualmente completada após 0,5 a 1,5h. A reação pode ser interrompida através da acidificação em pH entre 5,5 a 6,5, seguido da centrifugação ou filtração, lavagem e secagem do produto (JAROWENKO, 1986).

A aplicação deste tipo de amido modificado está baseada, principalmente, nas propriedades de sua estrutura granular, insolubilidade a frio, dispersibilidade coloidal durante o cozimento, formação de filme, ligação, adesão, espessamento, estabilizante e texturização (JAROWENKO, 1986). Segundo Agboola *et al.* (1991), o amido acetilado geralmente apresenta maior claridade de pasta, estabilidade, maior resistência a retrogradação e aumentada estabilidade ao congelamento e ao descongelamento.

De acordo Shogren (1996), a acetilação dos grupos hidroxilas do amido aumenta a hidrofobicidade, aumentando assim a resistência do amido à água. Pode também reduzir a tendência do amido de formar estruturas fortemente ligadas por ligações de hidrogênio e aumentar a flexibilidade de filmes.

II.2.7. Propriedades do amido de arroz acetilado

Liu *et al.* (1999) pesquisaram as propriedades físicas do amido de arroz normal e ceroso acetilados. A acetilação foi realizada através de processo comercial, em pH entre 9-10, reagente vinil acetato e ao final da reação o pH foi neutralizado para 7,0. O grau de substituição obtido foi de 0,0157 para o amido ceroso e de 0,0183, para o amido normal.

A acetilação aumentou a viscosidade, dureza dos géis e a solubilidade dos amidos de arroz ceroso e normal. Enquanto que a adesividade dos géis foi reduzida.

II.3. CONCLUSÕES

De acordo com o exposto pode-se concluir que:

- No Brasil, o arroz não é uma fonte primária de extração de amido para ser modificado, uma vez que a maioria deste cereal é consumida na forma de grãos inteiros e por isso pouco explorado como ingrediente alimentício. No entanto, a farinha de arroz obtida de grãos quebrados do beneficiamento do arroz, poderia ter fins mais nobres através da modificação química desta matéria-prima.
- A modificação química possui a versatilidade de obter diferentes propriedades funcionais, dependendo do reagente e das condições de reação utilizadas.

II.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAIR, C.R. Production and utilization of rice. Ch.1. In: Rice: Chemistry and Technology. **American Association of Cereal Chemists**, D.F. HOUSTON (ed), v.4, p.1-12, Saint Paul, 1972.

- AGBOOLA, S.O.; AKINGBALA, J.O.; OGUNTMEIN, G.B. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. **Starch/Starke**, v.43, n.2, p.62-66, 1991.
- BEAN, M.M.; NISHITA, K.D. Rice flours for baking. In: JULIANO, B.O. **Rice: Chemistry and technology**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1985, p.539-556.
- BRADLEY, G. Natural starch is high technology. **Trends of Food Processing**, n.5, p.37-41, 1992.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Res.38 e 39/76 de 04 de março de 1977, Seção I, parte 1. In: Compêndio da Legislação de Alimentos. Vol1/A. ABIA – Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 01, de 04 de janeiro de 1989. Regulamento técnico que aprova o roteiro e os critérios para uniformização da classificação do arroz. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1 de fevereiro 1989. Seção 1, pt.1.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução ANVS nº 385, de 5 de agosto de 1999. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria 6: Cereais e produtos de ou a base de cereais. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 9 de agosto de 1999. Seção 1, pt.1.
- CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 30p.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332, 2003.
- CHATAKANONDA, P.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. **Cereal Chemistry**, v.77, n.3, p.315-319, 2000.
- CLERICI, M.T.P.S. **Efeito de modificações fosfatada, intercruzada e ácida durante a gelatinização por extrusão da farinha de arroz e sua influência na produção de pão sem glúten**. Campinas: UNICAMP, 1997. 252p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – FEA/UNICAMP, 1997.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Sétimo levantamento de avaliação da safra 2006/07 – abril de 2007. Disponível em : http://www.conab.gov.br/conaweb/download/safra/7_levantamento_abr2007.doc, acesso em 21/05/07.

- CÔRREA, P.C.; SCHWANZ, F.S.; JAREN, C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; ARANA, I. Physical and mechanical properties in rice processing. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.137-142, 2007.
- DEOBALD, H.J. Rice flours. Ch.10. In: Rice: Chemistry and Technology. **American Association of Cereal Chemists**, D.F. HOUSTON (ed), v.4, p.264-269, Saint Paul, 1972.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA (2007). Food starch modified. Code of Federal Regulation, Título 21, Sec.172.892. Disponível em: **www.acessdata.fda.gov**. Acesso em: 05/12/2007.
- FOCUS on... modified starches. **Food Ingredients**, n.1/2, p.60-63, 1993.
- GRAAF, R.A.; BROEKROELOFS, A.; JANSSEN, L.P.B.M. The acetylation of starch by reactive extrusion. **Starch**, v.50, p.198-205, 1998.
- HAHN, D. E.; HOOD, L. F. Physical characteristics of α -amilase hydrolysates from unmodified and chemically-modified waxy maize starches. **Journal of Food Science**, v.45, n.3, p.518-522, 1980.
- INAGAKI, T.; SEIB, A.P. Firming of bread with cross-linked waxy barley starch substituted for wheat starch. **Cereal Chemistry**, v.69, n.3, p.321-325, 1992.
- JAROWENKO, W. Acetylated starch and miscellaneous organic esters. In: **Modified Starches: Properties and Uses**; WURZBURG, O.B. (ed.). CRC Press: Boca Raton, 1986. p.55.
- JULIANO, B.O. The rice caryopsis and its composition. Ch.2. In: Rice: Chemistry and Technology. **American Association of Cereal Chemists**, D.F. HOUSTON (ed), v.4, p.16-27, Saint Paul, 1972.
- JULIANO, B.O.; SAKURAI, J. 1995. Miscellaneous rice products. In: **Rice: Chemistry and Technology**, JULIANO, B.O. American Association of Cereal Chemistry: Saint Paul, 2ed. p.569-618.
- KASEMSUWAN, T.; JANE, J. Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. **Cereal Chemistry**, v.71, n.3, p.282-287, 1994.
- LIGHT, J.M. Modified food starches: why, what, where and how. **Cereal Foods World**, v.35, n.11, p.1081-1092, 1990.
- LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. **Starch**, v.51, n.7, p.249-252, 1999.

- LOPES, C.C. **Estudo do mecanismo de quebrados grãos de arroz**. Campinas, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
- LUNDUBWONG, N.; SEIB, P.A. Rice isolation by alkaline protease digestion of wet-millet rice flour. **Journal of Cereal Science**, v.31, p.63-74, 2000.
- MIYAZAKI, M.; MAEDA, T.; MORITA, N. Starch retrogradation and firming of bread containing hydroxypropylated, acetylated, and phosphorylated cross-linked tapioca starches for wheat flour. **Cereal Chemistry**, v.82, n.6, p.639-644, 2005.
- MOORTHY, S.N. Acetylation of cassava starch using perchloric acid catalysis. **Starch: Weinheim**, v. 37, n.9, p.307-308, 1985.
- ORTHOEFER, F.T. Corn starch modification and uses. In: WATSON, S.S.; RAMSTAD, P.E. **Corn: Chemistry and Technology**, Saint Paul: AACC, 1987, p.483.
- POLANCO, I.; MOLINA, M.; PIETRO, G.; CARRACO, S.; LAMA, R. Dieta y enfermedad celíaca. **Alimentaria**, Madri, v.33, n.264, p.91-93, 1995.
- RANKIN, J.C.; SAMALIK, J.H.; HOLZAPFEL, M.M.; RUSSELL, C.R.; RIST, C.E. Preparation and properties of acid-modified cereal flours. **Cereal Chemistry**, v.41, n.3, p.386-399, 1964.
- RUTENBERG, M.W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.M.; PASCHALL, E.P. (ed.). **Starch: Chemistry and Technology**. 2ed. New York: Academic Press, 1984. p.313-314.
- SHARP, R.N.; SHARP, C.Q. Food applications for modified rice starch. In: **Rice: Chemistry and Technology**, JULIANO, B. O. American Association of Cereal Chemistry (AACC): Saint Paul, 2ed., 1985. p.405-420.
- SHIH, F.F.; CHAMPAGNE, E.T.; DAIGLE, K.; ZARINS, Z. Use of enzymes in the processing of protein products from rice bran and rice flour. **Nahrung**, v. 43, n.1, p.14-18, 1999.
- SHOGREN, R.L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v.29, n.1, p.57-62, 1996.
- SOLAREK, D.B. Phosphorylated starches and miscellaneous inorganic esters. In: WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, p.98-108, 1986.

TORRES, R.L.; GONZÁLES,R.J.; SÁNCHEZ, H.D.; OSELLA, C.A.; TORRES, M.A.G. Comportamiento de variedades de arroz en la elaboración de pan sin gluten. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v.9, n.2, p. 162165, 1999.

WHISTLER, R.; DANIEL, R. Function of polysaccharides. In: **Food Additives**; Marcel Dekker: New York, 1990; p.3399-406.

WURZBURG, O.B. **Modified Starches: Properties and Uses**. CRC Press: Boca Raton, 1986.

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES QUÍMICAS, TECNOLÓGICAS E TÉRMICAS DAS FARINHAS DE ARROZ ACETILADAS

Chemical, technological and thermal properties of acetylated rice flours

RESUMO

A farinha de arroz foi modificada quimicamente (acetilada), utilizando anidrido acético nas concentrações de 0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535%. A porcentagem de grupos acetil incorporados na farinha de arroz foi maior à medida que a concentração de anidrido acético aumentou, variando de 0,09 a 1,37 %. O grau de substituição obtido nas farinhas de arroz acetiladas (FAA) foi relacionado com a porcentagem de reagente. As FAA apresentaram menores características de viscosidade em relação à farinha de arroz nativa, exceto para a estabilidade térmica. A força dos géis, os picos de temperatura e a entalpia de gelatinização das FAA diminuíram com o aumento do número de grupos acetil incorporados. A adesividade dos géis de FAA não apresentou diferença significativa em relação à farinha de arroz nativa, com exceção do ensaio contendo 0,465% de anidrido acético. Os valores de coesividade dos géis das FAA aumentaram significativamente com o aumento da porcentagem de grupos acetil. As FAA apresentaram propriedades tecnológicas que podem ser úteis na indústria alimentícia, especialmente como agentes estabilizantes em molhos, recheios e coberturas, ou em produtos que sofram variações térmicas durante o processamento e o armazenamento.

Palavras-chave: farinha de arroz acetilada, propriedades de pasta, propriedades térmicas.

ABSTRACT

Rice flour was chemically modified (acetylated) using acetic anhydride in concentrations of 0.465; 1.500; 4.000; 6.500 and 7.535g/100g flour. The incorporation of acetyl groups was increased with the increase of acetic anhydride concentration, varying from 0.09 to 1.37%. The degree of substitution of acetylated rice flours (ARF) was related to acetic anhydride percentage. The ARF showed lower viscosity characteristics than native rice flour, except for the thermal stability. The gels strength, the peak temperature and the enthalpy of ARF decreased as the number of acetyl groups increased. The ARF gels adhesiveness did not show significant differences in relation to unmodified rice flour, except the assay with 0.465g/100g acetic anhydride. The ARF gels cohesiveness increased as the acetyl groups was higher. The acetylated flours showed technological properties that can be useful in the food industry, especially as stabilizing agent in gravies, filling and covering, or in products which undergo thermal variation during the processing and storage.

Keywords: acetylated rice flour, pasta properties, thermal properties.

III.1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a safra de grãos de arroz de 2006/07 está estimada em cerca de 11,2 milhões de toneladas (CONAB, 2007). De acordo com Castro et al. (1999), durante o processo de beneficiamento do arroz são gerados subprodutos de menores valores comerciais (CASTRO *et al.*, 1999), aproximadamente 50% do preço em relação aos grãos inteiros (CÔRREA *et al.*, 2007) e que são destinados principalmente nas indústrias de ração e cervejaria.

A modificação química de amido inclui principalmente a acetilação, a fosfatação ou a hidroxipropilação. Estas reações têm sido utilizadas como métodos para aumentar a estabilidade dos géis de amido. No amido modificado parte dos grupos hidroxilas dos monômeros da glicose tem sido convertido em

grupos o-(-etanoato). Estes tipos de modificações têm sido utilizados para retardar a retrogradação, alterar a capacidade de retenção de água e melhorar a estabilidade durante o congelamento ou o armazenamento a frio (KIM *et al.* 1992; PERERA & HOOVER, 1999). Estas propriedades são atribuídas ao efeito estérico dos grupos hidroxipropil volumosos, que impedem o alinhamento das cadeias de amido, que levaria a agregação e cristalização (CHOI & KERR, 2002).

A acetilação dos grupos hidroxilas do amido aumenta a hidrofobicidade, proporcionando maior resistência do amido à água. Além de reduzir a tendência do amido de formar estruturas fortemente unidas por ligações de hidrogênio e aumentar a flexibilidade de filmes (SHOGREN, 1996).

Embora alguns pesquisadores (CASTRO *et al.*, 1999) consideram que a utilização do arroz com matéria-prima para o desenvolvimento de produtos seja inacessível para uma ampla classe de consumidores de arroz, uma alternativa viável seria a exploração dos seus subprodutos através da modificação química como ingrediente de interesse industrial e comercial (JULIANO, 1995).

O objetivo deste estudo foi produzir e avaliar as propriedades tecnológicas das farinhas de arroz acetiladas.

III.2. MATERIAL E MÉTODOS

III.2.1. MATERIAL

O arroz (*Oriza sativa* L. var. *Agulha*) foi fornecido pela cerealista Coradine Ltda. (Porto Alegre-RS). Os grãos foram transformados em farinha utilizando moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), com tamanho de partícula <250 microns.

III.2.2. MÉTODOS

III.2.2.1. Caracterização da farinha de arroz

A caracterização físico-química da farinha de arroz consistiu-se na determinação do teor de umidade (AACC 45-15A), proteínas (AACC 46-12), lipídios totais (AACC 30-26), e cinzas (AACC 08-01), de acordo com os métodos analíticos da AACC (2000). O teor de carboidratos foi determinado por diferença. O teor de amilose foi determinado através da metodologia de BHATTACHARYA *et al.* (1972). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

III.2.2.2 . Modificação da farinha de arroz por acetilação

A acetilação foi conduzida utilizando anidrido acético, em diferentes concentrações (0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535g/100g farinha). A suspensão aquosa de farinha (35%) foi agitada e o anidrido acético foi lentamente adicionado. Simultaneamente uma solução contendo NaOH 2N e Na₂CO₃ 15% foi adicionada a uma velocidade suficiente para manter o pH da suspensão entre 8,0-8,4. Após 1 hora de reação, o pH da solução foi ajustado para 6,0 com HCl 1N. A suspensão

de farinha foi lavada quatro vezes com água destilada através de centrífuga (Fanen, modelo 20NR) e recuperada através de filtração e a secagem foi realizada em estufa a 40°C (JAROWENKO, 1986). O produto seco foi moído em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior) para obtenção de um tamanho de partícula <250 microns.

III.2.2.3. Determinação de grupos acetil

O teor de grupos acetil foi determinado através da saponificação do grupo éster e da avaliação do teor de ácido livre através de consumo de álcali. Aproximadamente 5g de amostra foi pesada e suspensa em 50mL de água destilada. Após a adição de 2-3 gotas de fenolftaleína, a suspensão foi titulada com 0,1 N de NaOH até obter uma coloração persistente. A seguir foram adicionados 25mL de solução de NaOH 0,45N, o frasco foi selado com filme plástico de PVC e agitado vigorosamente por 30 minutos. Após agitação, a amostra saponificada contendo excesso de álcali foi titulada com HCl 0,2N padronizado até o desaparecimento da coloração rósea (FOOD CHEMICAL CODEX, 1981).

A porcentagem de grupo acetil foi calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Grupos Acetil} = \frac{(B - S) \times N \times 0,043 \times 100}{W}$$

Onde: B = consumo de solução de HCl 0,2N pelo branco (mL)

S = consumo de solução de HCl 0,2N pela amostra (mL)

N = normalidade do ácido

W = peso da amostra (g).

III.2.2.4. Determinação do grau de substituição (GS)

O grau de substituição foi determinado conforme Rutenberg & Solarek (1984), através da seguinte equação:

$$GS = 162.W/100M - (M - 1) W$$

Onde: W = % em peso do substituinte;

M = peso molecular do substituinte.

III.2.2.5. Propriedades de pasta

O perfil de viscosidade das amostras foi determinado em analisador rápido de viscosidade modelo 3C (RVA; Newport Scientific Pty Ltd, Sidney, Austrália) utilizando o programa Thermocline for Windows versão 1.10. As suspensões das farinhas acetiladas foram preparadas pesando-se aproximadamente 2,5g de amostra e 25mL de água (corrigidas para 14g/100g de umidade) em copo especial de folha de alumínio. O programa utilizado consiste de ciclos de aquecimento e resfriamento, o qual foi empregado teste padrão (Standard 1) com 13 minutos de análise. Os seguintes parâmetros foram analisados: pico de viscosidade (PV), viscosidade da pasta quente (VPQ), viscosidade da pasta fria (VPF), ruptura (PV-VPQ), retrogradação (VPF/VPQ) e estabilidade (VPQ/PV) (COLLADO & CORKE, 1997). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

III.2.2.6. Propriedades térmicas

Calorímetro diferencial de varredura (DSC 821, Birefrigerated, Mettler Toledo Lab Plant, Huddersfild, England) foi utilizado na determinação das propriedades térmicas das farinhas de arroz nativa e acetiladas. Foram utilizadas cápsulas de alumínio de 40µl, na qual foram pesadas 2,5mg de amostra e adicionado 7,5 µl de água deionizada. As amostras foram aquecidas de 30 até

100°C, a velocidade de 10°C/min. A temperatura inicial (T_0), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_c) e entalpia (ΔH , J/g) foram determinadas através de programa computacional próprio do equipamento. A faixa de temperatura (T_r) foi calculada como a diferença entre T_c e T_0 . Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

III.2.2.7. Textura dos géis de farinha de arroz nativa e acetiladas.

Após o teste utilizando RVA, as pastas de farinhas de arroz acetiladas e nativa foram cobertas com filme plástico e mantidas a 4°C por 12h, para posterior determinação da dureza e da coesividade utilizando Analisador de Textura TA.XT2 (Stable Micro Systems, Godalming, UK), utilizando o software XTRA Dimension (Versão 1.19). Para análise de textura foi utilizado probe cilíndrico (P-20, ser.121) e operado no modo compressão. A velocidade do probe foi de 3mm/s e a distância de compressão foi 10 mm. Foram realizadas triplicatas de cada amostra.

III.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição centesimal (b.s.) da farinha de arroz foi de 0,49 para cinzas totais; 7,2 de proteína (Nx6,25); 0,63 lipídeos, 0,01 de fibra bruta e 91,67% de carboidratos totais. Os valores obtidos estão próximos aos obtidos por Castro *et al.* (1999) e Ormenese (2002). O teor de amilose foi de 22,70%, classificado arroz com teor de amilose intermediário (CASTRO *et al.* 1999) e o mais comumente utilizado no preparo de massas alimentícias (KOHLWEY *et al.*, 1995). Cameron e Wang (2005) analisaram 8 cultivares de arroz de grãos longos e verificaram que não havia diferença na composição química com relação a proteína bruta (6,6-9,3%), fibra bruta (0,18-0,51%) e teor de amilose aparente, este último determinado por método colorimétrico baseado na reação com iodo (19,6-21,0%).

III.3.1. Propriedades químicas das farinhas de arroz acetiladas (FAA)

Os teores de grupos acetil (% , g/100g) e as propriedades de pasta das FAA estão apresentados na Tabela III.1. A porcentagem de grupos acetil aumentou significativamente com os acréscimos da concentração de anidrido acético, variando de 0,09 a 1,37%. Estas concentrações estão dentro do limite máximo permitido em alimentos pela Food and Drug Administration (FDA, 2007) e pelo Codex Alimentarius (FAO, 2007), que é de 2,5%.

Tabela III.1. Porcentagem de grupos acetil das farinhas de arroz acetiladas e nativa

Anidrido Acético (g/100g)	Grupos Acetil (g/100g)	GS ¹
E1- 0,465	0,09 ^e	0,003 ^e
E2- 1,500	0,31 ^d	0,012 ^d
E3- 4,000	0,75 ^c	0,028 ^c
E4- 6,500	1,03 ^b	0,040 ^{ab}
E5- 7,535	1,37 ^a	0,052 ^a
FAN ²	-	-

* Valores seguidos pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si (P<0,05). E1-E5= Ensaio 1 a 5. 1) G.S.= Grau de substituição; 2) FAN= farinha de arroz nativa.

Os graus de substituição obtidos neste estudo foram maiores que o descrito por Gonzáles & Pérez (2002). Estes pesquisadores obtiveram teor de grupos acetil de 0,067% e grau de substituição (GS) de 0,03 em amido de arroz, enquanto que Wurzburg (1986) verificaram uma eficiência no processo de acetilação de amido de 70% (GS 0,07). De acordo com o último pesquisador, a fonte de amido e/ou as condições de reação de modificação poderia explicar essa diferenças no GS. Por outro lado, maiores valores de GS foram obtidos por Vasanthan *et al.* (1995)

utilizando para acetilação, amidos de batata, de milho comum, de milho ceroso, de trigo, de ervilha e de lentilha.

III.3.2. Propriedades de pasta das farinhas de arroz acetiladas (FAA)

Quanto às propriedades de viscosidade, avaliadas em analisador rápido de viscosidade (RVA), todas as farinhas de arroz acetiladas (FAA) diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) da farinha de arroz nativa (Tabela III.2 e Figura III.1). As FAA diminuíram o pico de viscosidade, a viscosidade da pasta quente, a viscosidade da pasta fria, a temperatura de pasta e a ruptura com o aumento do teor de grupos acetil introduzidos, por outro lado à estabilidade e a retrogradação aumentaram. Betancur-Ancona *et al.* (1997) atribuíram a redução da viscosidade à reação de hidrólise induzida pela alta concentração de anidrido acético durante a acetilação.

Tabela III.2. Propriedades de pasta das farinhas de arroz acetiladas e nativa

Anidrido Acético (g/100g)	Propriedades de Pasta						
	PV ¹ (RVU)	VPQ ² (RVU)	VPF ³ (RVU)	TP ⁴ (°C)	Rupt ⁵ (RVU)	Estab ⁶	Retrog ⁷
E1- 0,465	86,1 ^b	69,6 ^b	191,4 ^b	89,6 ^b	16,5 ^c	0,81 ^d	2,75 ^b
E2- 1,500	78,7 ^c	58,0 ^c	182,8 ^c	88,9 ^{b,c}	20,7 ^b	0,74 ^e	3,15 ^a
E3- 4,000	64,5 ^d	55,9 ^c	150,2 ^d	88,4 ^{b,c}	8,6 ^d	0,87 ^c	2,68 ^b
E4- 6,500	60,9 ^{d,e}	56,8 ^c	135,2 ^e	89,7 ^b	4,0 ^e	0,93 ^b	2,38 ^c
E5- 7,535	58,4 ^e	55,7 ^c	136,7 ^e	87,1 ^c	2,7 ^e	0,96 ^a	2,45 ^c
FAN ⁸	338,5 ^a	228,4 ^a	463,8 ^a	91,9 ^a	110,1 ^a	0,67 ^f	2,03 ^d

* Valores seguidos pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($P < 0,05$). E1-E5= Ensaios 1 a 5. 1) PV= pico de viscosidade; 2) VPQ= viscosidade da pasta quente; 3) VPF= viscosidade da pasta fria, 4) TP= temperatura de pasta, 5) Rupt= ruptura, 6) Estab= estabilidade, 7) Retrog= retrogradação, 8) FAN= farinha de arroz nativa.

Conforme a Tabela III.1, verificou-se que a introdução de grupos acetil aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) a retrogradação em relação à farinha de arroz nativa, de 2,03 para 3,15%, isto ocorreu provavelmente a reação de hidrólise promovida pela ação do hidróxido de sódio presente na reação. No entanto, comparando somente as farinhas acetiladas, ocorreu uma redução da retrogradação de 3,15 para 2,38, quando o GS aumentou de 0,012 para 0,040.

A ruptura dos grânulos de amido da FAA durante o cozimento, diminuiu com a introdução de grupos acetil, de 110,1 RVU (farinha de arroz nativa) para 2,7 RVU (GS 0,0523).

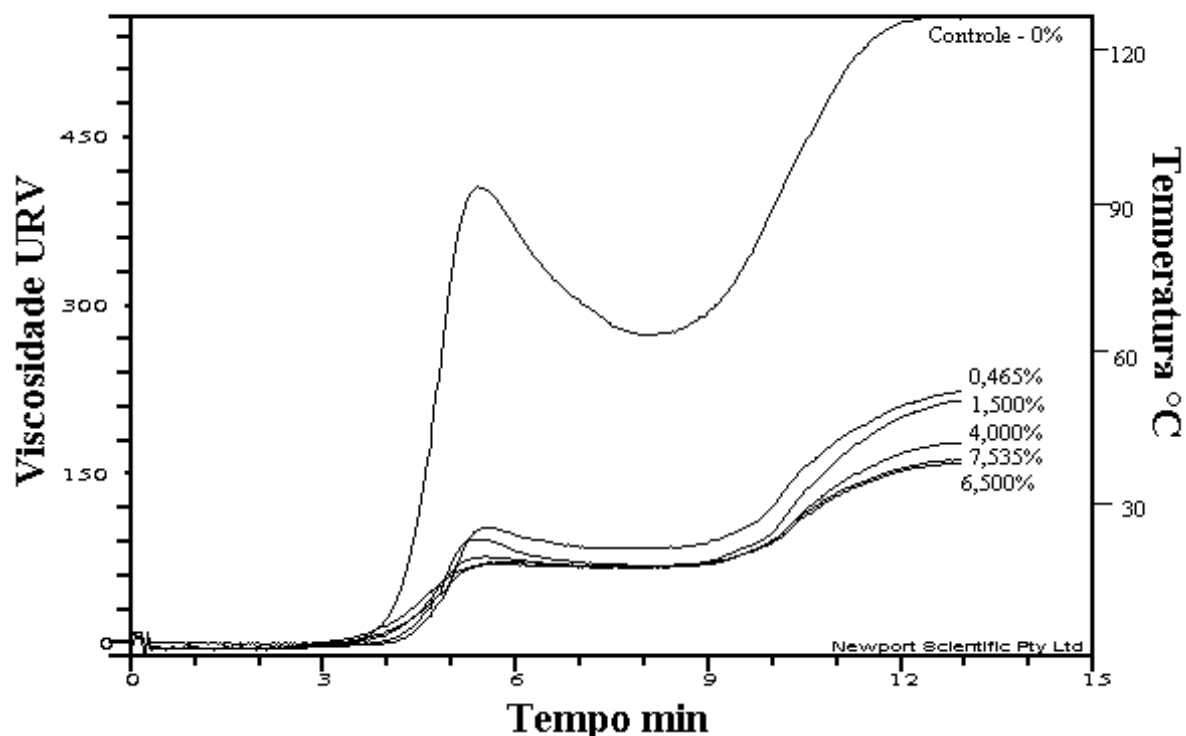


Figura III.1. Curvas de viscosidade obtidas através de RVA, de farinhas de arroz acetiladas e controle (farinha de arroz nativa).

Ao contrário dos resultados obtidos neste estudo, Wilkins *et al.* (2003) descreveu que amido acetilado de milho híbrido ceroso apresentou maior pico de viscosidade, viscosidade da pasta fria e quente do que o amido nativo, e menores valores de ruptura e temperatura de pasta do que o amido nativo. Contudo, não houve diferença entre os valores de retrogradação entre as amostras acetiladas e a nativa. Shon & Yoo (2006) verificaram que as propriedades reológicas do amido de arroz aumentaram com o acréscimo no grau de acetilação.

Agboola *et al.* (1991) verificaram que as propriedades de viscosidade do amido acetilado poderiam ser aumentadas ou diminuídas, dependendo da fonte de amido e do método de esterificação. Os componentes químicos da farinha de arroz nativa, principalmente as proteínas, que estão ligadas a amilose e amilopectina provavelmente interferiram no GS deste trabalho.

Gonzalez & Perez (2002) prepararam amido de arroz acetilado com 6,3% de anidrido acético (em base seca). A porcentagem de grupos acetil e grau de substituição foram de 0,67% e 0,03, respectivamente. Os amidos modificados mostraram menores valores de temperatura de pasta inicial e de retrogradação em relação ao amido nativo.

Variações no GS foram descritas por Wilkins *et al.* (2003). Estes pesquisadores produziram de amido de milho híbrido ceroso acetilado e obtiveram variabilidade na eficiência da reação de acetilação do amido e nos resultados de pico de viscosidade, na viscosidade da pasta fria e na retrogradação, utilizando uma concentração de anidrido acético constante.

III.3.3. Textura dos géis

A firmeza dos géis das farinhas de arroz acetiladas apresentou uma diminuição de 211,267 para 81,253g.f. (Tabela III.3, à medida que a porcentagem de grupos acetil aumentou. Embora a firmeza do ensaio contendo GS de 0,028 não tenha diferido do gel da farinha de arroz nativa.

A adesividade dos géis das farinhas acetiladas não apresentaram diferenças significativas em relação à farinha de arroz nativa, exceto o ensaio modificado com o menor teor de reagente (0,465% de anidrido acético), que apresentou aumento significativo nesta resposta em relação aos demais ensaios (Tabela III.3).

Tabela III.3. Textura dos géis de farinhas de arroz acetiladas e nativa

Anidrido Acético (g/100g)	Firmeza (g.f.)	Adesividade (N/m ²)	Coesividade
E1- 0,465	211,27 ^a	-54,39 ^a	0,48 ^e
E2- 1,500	163,63 ^b	-42,9 ^b	0,48 ^e
E3- 4,000	114,89 ^c	-41,56 ^b	0,57 ^c
E4- 6,500	81,25 ^d	-42,81 ^b	0,65 ^b
E5- 7,535	88,05 ^d	-45,27 ^b	0,66 ^a
FAN ¹	119,77 ^c	-46,37 ^b	0,49 ^d

* Valores seguidos pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si (P<0.05). E1-E5= Ensaio 1 a 5. 1) FAN= farinha de arroz nativa.

Os valores de coesividade dos géis de FAA aumentaram significativamente com acréscimos na porcentagem de grupos acetil (0,48 a 0,66). Liu e Corker (1999) descreveram que os amidos de arroz acetilados mostraram aumento na firmeza dos géis, enquanto que a adesividade diminuiu. De acordo com Lin e Czuzhajowska (1998), o enfraquecimento dos géis preparados com amido de milho acetilado é atribuído ao impedimento da interação das cadeias de amilose, reduzindo a formação de zonas de ligação. Este enfraquecimento da estrutura dos géis também diminuiu a adesividade. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos por Biliaderis (1982) e Sodhi e Singh (2005), que reportaram que a força do gel depende do grau de substituição dos amidos acetilados de diferentes cultivares de arroz.

III.3.4. Propriedades térmicas

Os valores de temperatura inicial de gelatinização (T_0), temperatura final de gelatinização (T_c) e a faixa de temperatura gelatinização (T_r) da FAA não apresentaram diferença significativa entre eles, nem com a farinha nativa (Tabela III.4). As temperaturas de gelatinização de muitos cultivares de arroz foram de 76-77°C para o T_0 e 80-81°C, para temperatura de pico (THIEBAUD *et al.*, 1997). Esses valores foram maiores do que os obtidos neste trabalho e são provavelmente atribuídos às diferenças entre os cultivares de arroz e na qualidade da moagem.

Tabela III.4. Propriedades térmicas das farinhas acetiladas e nativa

Anidrido Acético (g/100g)	T_0^1 (°C)	T_p^2 (°C)	T_c^3 (°C)	T_r^4 (°C)	ΔH^5 (kJ/kg)
E1- 0,465	54,25 ^a	56,43 ^{a,b}	57,89 ^a	3,64 ^a	17,47 ^a
E2- 1,500	53,36 ^a	55,65 ^b	57,07 ^a	3,71 ^a	15,11 ^{b,c}
E3- 4,000	53,65 ^a	55,90 ^{a,b}	57,2 ^a	3,60 ^a	14,77 ^c
E4- 6,500	53,48 ^a	55,73 ^{a,b}	57,15 ^a	3,66 ^a	15,1 ^{bc}
E5- 7,535	53,55 ^a	55,65 ^b	57,11 ^a	3,55 ^a	17,47 ^a
FAN ⁵	54,12 ^a	57,34 ^a	57,77 ^a	3,65 ^a	18,48 ^a

* Valores seguidos pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($P < 0,05$). E1-E5= Ensaio 1 a 5. 1) T_0 = temperatura inicial de gelatinização, 2) T_c = temperatura final de gelatinização, 3) T_r = faixa de temperatura de gelatinização, 4) ΔH = entalpia gelatinização, 5) FAN= farinha de arroz nativa.

Thiebaud *et al.* (1997), observaram um aumento da estabilidade térmica com o aumento do GS. A ruptura do amido resultou da reação inter ou intramolecular de desidratação das moléculas de amido, tendo a água como o principal produto de decomposição. A reação de condensação foi mais lenta depois que os grupos hidroxilas foram substituídos pelos grupos acetil.

Conseqüentemente, elevação no grau de acetilação apresentou efeito benéfico sobre a estabilidade térmica das amostras.

IV.4. CONCLUSÃO

As propriedades funcionais das farinhas de arroz acetiladas variaram de acordo com o teor de grupos acetil incorporados. A porcentagem de grupos acetil e o grau de substituição aumentaram com o acréscimo na concentração de anidrido acético. A adição destes grupos promoveu uma diminuição nos parâmetros de viscosidade (pico de viscosidade, viscosidade da pasta quente, viscosidade da pasta fria, temperatura de pasta e ruptura), de textura (firmeza) e nas propriedades térmicas (temperatura de pico e entalpia de gelatinização). A estabilidade e a coesividade aumentaram. A retrogradação das farinhas de arroz acetiladas aumentaram em relação à farinha de arroz nativa; mas entre as farinhas modificadas, esta resposta diminuiu com o aumento do grau de substituição.

III.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – **Approved Methods of the AACC**. 10th ed. Saint Paul, 2000. 1-2v.
- ADEBOWALE, K.O., LAWAL, O.S. Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, n.15, p.1541-1546, 2003.
- ADEBOWALE, K.O.; AFOLABI, T.A.; OLU-OWOLABI, B.I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. **Carbohydrate Polymers**, v.65, p.93-101, 2006.
- AGBOOLA, S.O.; AKINGBALA, J.O.; OGUNTIMEIN, G.B. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. **Starch**, v.43, p.62-66, 1991.

- BETANCUR-ANCONA, D.; CHEL-GUERRERO, L.; CAÑIZARES-HERNÁNDEZ, E. Acetylation and Characterization of *Canavalia ensiformes* starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.45, p.358-362, 1997.
- BILIADERIS, C.G. Physical characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.30, p.925-930, 1982.
- BHATTACHRYA, K.R., SOWBHAGYA, C.M.; INDUDHARA-SWANY, Y.M. Interrelationship between certain physicochemical properties of rice. **Journal of Food Science**, v.37, p.733-735, 1972.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura**. Secretaria Nacional de Abastecimento. Normas de classificação, embalagem e marcação de arroz. Portaria nº 269, de 17 de novembro de 1978.
- CAMERON, D.K.; WANG, Y.J. A better understanding of factors that affect the hardness and stickiness of long-grain rice. **Cereal Chemistry**, v.82, p.113-119, 2005.
- CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz**. Santo Antônio de Goiás, p. Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 30p.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332, 2003.
- CHOI, S.G.; KERR, W.L. Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.1-8, 2002.
- COLLADO, L.S.; CORKE, H. Properties of starch noodles as affected by sweetpotato genotype. **Cereal Chemistry**, v.74, n.2, p.182-187, 1997.
- CÔRREA, P.C.; SCHWANZ, F.S.; JAREN, C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; ARANA, I. Physical and mechanical properties in rice processing. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.137-142, 2007.
- FAO - ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 15 de dezembro de 2007.
- FOOD CHEMICAL CODEX. **Acetyls groups**. 3ed., National Academy of Sciences. National Academy Press: Washington, p.543, 1981.

- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA (2007). Food starch modified. Code of Federal Regulation, Título 21, Sec.172.892. Disponível em: **www.acessdata.fda.gov**. Acesso em: 05/12/2007.
- GONZALEZ, Z., PEREZ, E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. **Starch**, v.54, n.3-4, p.148-154, 2002.
- JAROWENKO, W. Acetylated starch and miscellaneous organic esters. Ch.4. In: **Modified Starches: Properties and Uses**; WURZBURG, O.B. (ed.). CRC Press: Boca Raton, 1986. p.55-78.
- JULIANO, B.O. 1995. **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemistry: Saint Paul, 2ed., 1985.
- KIM, H.R., HERMANSSON, A.M., ERIKSSON, C.E. Structural characteristics of hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. **Starch/Starke**, v.44, p.111-116, 1992.
- LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*canavalia ensiformis*) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.331-341, 2005.
- LIN, P.Y.; CZUZHAJOWSKA, Z. Role of phosphorus in viscosity, gelatinization and retrogradation of starch. **Cereal Chemistry**, v.75, p.705-709, 1998.
- LIU, H.; CORKER, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. **Starch**, v.51, p. 49-252, 1999.
- LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKER, H. Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal maize starch. **Cereal Chemistry**, v.76, p.938-943, 1997.
- LUNDUBWONG, N.; SEIB, P.A. Rice isolation by alkaline protease digestion of wet-milled rice flour. **Journal of Cereal Science**, v.31, p.63-74, 2000.
- RAINA, C.S.; SINGH, S.; BAWA, A.S.; SAXENA, D.C. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches. **European Food Research and Technology**, v.223, p.561-570, 2006.
- RAINA, C.S., SINGH, S.; BAWA, A.S.; AXENA, D.C. Rheological properties of chemically modified rice starch model solutions. **Journal of Food Process Engineering**, v.29, p.134-148, 2006a.
- RUTENBERG, M.W., SOLAREK, D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. In: **Starch Chemistry and Technology**, 2nd Ed. R. L. Whistler, J.N. BeMiller, E.F. Paschall, eds. Academic Press: London. p.312-388.

- SAARTRAT, S.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; UTTAPAP, D. Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.211-221, 2005.
- SHOGREN, R.L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v.29, n.1, p.57-62, 1996.
- SHON, K.J.; YOO, B. Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. **Starch**, v.58, p.177-185, 2006.
- SODHI, N.S.; SINGH, N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. **Journal of Food Engineering**, v.70, p.117-127, 2005.
- STATISTICA 5.0 for windows. **StatSoft**, Inc. Tulsa, OK, USA, 1995.
- THIEBAUD, S., ABURTO, J., ALRIC, I., BORREDON, E., BIKIARIS, D., PRINOS, J., PANAYIOTOU, C. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. **Journal of Applied Polymers Science**, v.65, p.705-721, 1997.
- VASANTHAN, T.; SOSULSKI, F.W.; HOOVER, R. The reactivity of native and autoclaved starches from different origins towards acetylation and cationization. **Starch**, v.47, p.135-143, 1995.
- WILKINS, M.R., WANG P., XU L., NIU, Y., TUMBLESON, M.E, RAUSCH, K.D. Variability in starch acetylation efficiency from commercial waxy corn hybrids. **Cereal Chemistry**, v.80, n.1, p.68-71, 2003.
- WANG, Y.J.; WANG, L.F. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. **Starch**, v.54, n.1, p.25-30, 2000.

Capítulo IV

PROPRIEDADES QUÍMICAS, TECNOLÓGICAS E TÉRMICAS DE FARINHAS DE ARROZ FOSFATADAS

Chemical, technological and thermal properties of phosphated rice flours

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da concentração de oxiclreto de fósforo (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100g/100g de farinha de arroz) sobre as propriedades químicas, tecnológicas e térmicas das farinhas de arroz fosfatadas (FAF). O grau de substituição das FAF aumentou com o acréscimo na quantidade de oxiclreto de fósforo utilizado. As características de viscosidade das FAF diminuíram, mas a estabilidade aumentou significativamente quando comparado à farinha nativa. Todos os valores de viscosidade das farinhas de arroz fosfatadas foram significativamente diferentes da farinha de arroz nativa. Os valores de força de gel e de adesividade diminuíram com o aumento dos grupos fosfatos incorporados. Contudo, a coesividade e as propriedades térmicas não apresentaram diferença significativa entre as farinhas modificadas e nativa, com exceção dos valores de entalpia de gelatinização. As farinhas fosfatadas obtidas podem ser utilizadas como ingredientes, especialmente no preparo de cremes para sopas, molhos para salada e recheios.

Palavras-chave: Farinha de arroz fosfatada; farinha modificada; propriedades tecnológicas, propriedades térmicas.

ABSTRACT

The aim of this research was to evaluate the effects of the phosphorous oxychloride concentration (0.018; 0.030; 0.059; 0.088 and 0.100g/100g flour) on the chemical, technological and thermal properties of phosphorylated rice flours (PRF). The degree of substitution increased with increment in amount of phosphorous oxychloride added. The PRF viscosity characteristics decreased, but the stability increased significantly as compared to the unmodified flour. All the viscosity values of the PRF were significantly different to the unmodified rice flour. The gel force and adhesiveness values decreased with the increase in phosphate groups incorporated. However, cohesiveness and thermal properties did not show significant differences among the native and modified rice flours, with exception for gelatinization enthalpy values. The phosphorylated flours obtained can be used as ingredient, specially in cream soups, salad dressing and filling.

Key-words: Phosphated rice flour; modified flour; technological properties, thermal properties.

IV.1. INTRODUÇÃO

No Brasil, os subprodutos do beneficiamento do arroz (grãos quebrados e quirera) possuem menores valores comercial, sendo destinados quase que exclusivamente a indústria de ração. Uma das alternativas, para agregar valor a estas matérias-primas e ampliar sua utilização, seria a realização de modificações químicas visando obter ingredientes alimentícios de melhor qualidade e propriedades desejáveis. O amido é o componente predominante do arroz e contribui com as propriedades dos produtos (JULIANO & SAKURAI, 1995).

Geralmente, a fosfatação realça as propriedades físico-químicas do amido modificado quando comparado com o amido nativo. A solubilidade e o poder de intumescimento correlacionam-se negativamente com o grau de substituição (GS) do amido fosfatado, aumentando a funcionalidade à medida que o GS diminui.

Contudo, os valores dos monoésteres foram ainda maiores do que aqueles dos polissacarídeos nativos correspondentes (SITOHY *et al.*, 2000).

O intercruzamento torna o amido mais resistente ao pH ácido, ao calor e ao cisalhamento em comparação ao amido nativo. As condições de reação utilizadas para produção destes amidos modificados variam amplamente, dependendo dos reagentes específicos, bi ou polifuncionais (WURZBURG, 1986). Os amidos fosfatos e os seus derivados, são amplamente utilizados em diversos tipos de produtos alimentícios, como molhos, cremes para sopas, alimentos orientais e alimentos para bebês. Os amidos fosfatados podem ser divididos em duas categorias: amido fosfato monoéster e amido fosfato multiéster, no qual um ou mais grupos do ácido fosfórico são esterificados. O último é usualmente uma mistura de mono, di e triéster do ácido fosfórico (HAMILTON & PASCHALL, 1967).

A modificação do amido é permitida utilizando reagentes bi ou polifuncional (oxicloreto de fósforo, trimetafosfato de sódio ou misturas de ácido adípico e anidrido acético), capazes de reagir com dois ou mais grupos hidroxilas diferentes no mesmo ou em diferente polímero de amido. A introdução de grupos fosfatos carregados negativamente reduz o número de associações intercadeias e facilita a hidratação do amido. Os amidos fosfatos podem ser agrupados em 2 classes: amido fosfato monoéster e o amido fosfato diéster. O primeiro é formado quando um grupo hidroxila do amido é esterificado e o segundo, é formado quando dois grupos hidroxilas do amido são esterificados no mesmo grupo fosfato. Durante a fosfatação, o pH tem função dominante em determinar a proporção de amido fosfato monoéster e diéster. Os amidos fosfatos monoéster são produzidos em uma faixa de pH de 5,0-6,5 quando for utilizado mistura de ortofosfatos, e em faixa de pH de 5,0-9,0 com tripolifosfato de sódio (TPFS) (SOLAREK, 1986).

A preparação de amido fosfato tem incluído diversas fontes de amido, tais como amido de milho comum, amido de milho ceroso e amido de milho com elevado teor de amilose, trigo, mandioca, sagu e de arroz. Contudo os efeitos dos diferentes teores de oxicloreto de fósforo sobre as propriedades das farinhas de

arroz não têm sido avaliados. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi preparar farinhas de arroz fosfatadas e analisar suas propriedades químicas, reológicas e térmicas.

IV.2. MATERIAL E MÉTODOS

IV.2.1. MATERIAL

O arroz (*Oriza sativa* L. var. *Agulha*) fornecido pela cerealista Coradine Ltda. (Porto Alegre-RS), foi moído em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), com tamanho de partícula inferior a 250 microns.

IV.2.2. MÉTODOS

IV.2.2.1. Caracterização da farinha de arroz

O teor de umidade, cinzas totais, proteínas, fibra bruta e lipídios totais foram avaliados utilizando os métodos analíticos 44-15, 08-01, 46-13, 32-10 e 30-10 da AACC (2000), respectivamente. O teor de carboidratos foi determinado por diferença. O teor de amilose foi determinado através da metodologia de BHATTACHARYA *et al.* (1972). Todas as avaliações foram conduzidas em triplicata.

IV.2.2.2. Modificação da farinha de arroz através de fosfatação

A farinha de arroz (350g, b.s.) foi suspensa em 700mL de água destilada contendo 7g de Na₂SO₄. Após o ajuste do pH para 11,5 com NaOH 2N, foi

adicionado o oxicleto de fósforo em diferentes concentrações (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100%). A mistura foi agitada por 90 min à 45°C e a suspensão foi ajustada para o pH de 5,5 com solução de HCl 1N. A farinha em solução foi lavada quatro vezes com água destilada através de centrífuga (Fanen, modelo 20NR), filtrada e seca em estufa a 40°C (WURZBURG, 1986). As farinhas de arroz modificadas foram moídas em moinho BRABENDER (modelo Quadrumat Senior), com tamanho de partícula <250 microns, para posterior análises.

IV.2.2.3. Determinação de fósforo

A amostra foi lavada com solução de etanol 65% e com metanol, para eliminar qualquer excesso de fósforo não ligado (NABESHIMA & GROSMANN, 2001), desengordurada e incinerada em mufla a 550°C. A leitura foi realizada em espectrofotômetro de absorção iônica (Model ICAP 61E, Thermo-Jarrel Ash, Waltham, MA) e os resultados expressos em mg de fósforo/100g de amido fosfatado.

IV.2.2.4. Determinação do grau de substituição (GS)

O grau de substituição foi determinado conforme RUTENBERG & SOLAREK (1984), através da seguinte equação:

$$GS = 162 \times W / 100M - (M - 1) W$$

Onde: W = % em peso do substituinte;

M = peso molecular do substituinte.

IV.2.2.5. Propriedades de pasta

O perfil de viscosidade das amostras foi determinado pelo analisador rápido de viscosidade modelo 3C (RVA; Newport Scientific Pty Ltd, Sidney,

Austrália) utilizando o programa Thermocline for Windows versão 1.10. As suspensões das farinhas fosfatadas foram preparadas pesando-se aproximadamente 2,5g de amostra e 25mL de água (corrigidas para 14g/100 de umidade) em copo especial de folha de alumínio. O programa utilizado consiste de ciclos de aquecimento e de resfriamento, o qual foi empregado teste padrão (Standard 1) de 13 minutos de análise. Os seguintes parâmetros foram analisados: pico de viscosidade (PV), viscosidade da pasta quente (VPQ), viscosidade da pasta fria (VPF), ruptura (PV-VPQ), retrogradação (VPF/VPQ) e estabilidade (VPQ/PV) (COLLADO & CORKE, 1997). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

IV.2.2.6. Propriedades térmicas

Calorímetro diferencial de varredura (DSC 821, Birefrigerated, Mettler Toledo Lab Plant, Huddersfield, England), foi utilizado para determinar as propriedades térmicas da farinha nativa e modificadas. Foram utilizadas cápsulas de alumínio de 40µl, com 2,5 mg de amostra e 7,5 µl de água deionizada. As amostras foram aquecidas de 30 a 100°C a uma velocidade de 10°C/ min (KASERNSUWAN *et al.*, 1995). Temperaturas de gelatinização inicial (T_o), de pico (T_p), de conclusão (T_c) e de entalpia (ΔH , J/g) foram determinados utilizando software do equipamento. A faixa de temperatura (T_r) foi calculada como $T_c - T_o$. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

IV.2.2.7. Textura dos géis

As pastas de farinhas de arroz nativa e fosfatadas obtidas nos testes de RVA foram cobertas com filme plástico e mantidas a 4°C por 12h, e os testes de dureza e coesividade do gel foram realizados utilizando analisador de textura TA.XT2 (Stable Micro Systems, Godalming, UK), com interface o software XTRA

Dimension (Versão 1.19). Para análise de textura foi utilizado probe cilíndrico (P-20, ser.121) e operado no modo compressão. A velocidade do probe foi de 3mm/s e a distância de compressão foi 10 mm. Foram realizadas triplicatas de cada amostra.

IV.2.2.8. Análise Estatística

Todos os dados foram estatisticamente analisados utilizando o programa computacional Statistica (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA), aplicando o teste de Tukey para diferenciar as médias dos diferentes tratamentos ($P < 0,05$).

IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição centesimal (b.s.) da farinha de arroz foi de 0,49 para cinzas totais; 7,2 de proteína (Nx6,25); 0,63 lipídeos, 0,01 de fibra bruta e 91,67% de carboidratos totais. Os valores obtidos estão próximos aos obtidos por Castro *et al.* (1999) e Ormenese (2002). O teor de amilose foi de 22,70%, classificado arroz com teor de amilose intermediário (CASTRO *et al.* 1999) e o mais comumente utilizado no preparo de massas alimentícias (KOHLWEY *et al.*, 1995). Cameron & Wang (2005) analisaram oito cultivares de arroz de grãos longos e verificaram que não havia diferença na composição química com relação à proteína bruta (6,6-9,3%), fibra bruta (0,18-0,51%) e teor de amilose aparente determinado por método colorimétrico baseado na reação com iodo (19,6-21,0%).

IV.3.1. Propriedades químicas das farinhas de arroz fosfatadas (FAF)

O grau de substituição variou de $4,78 \times 10^{-4}$ a $24,8 \times 10^{-4}$ (Tabela IV.1), e o limite máximo de adição de reagente permitido está de acordo com legislação brasileira, que segue o Codex Alimentarius (FAO, 2007), e a dos Estados Unidos

(FDA, 2007). Estas legislações especificam que a adição de oxicleto de fósforo seja na quantidade máxima de 0,1%. A porcentagem de fósforo introduzida aumentou com o aumento de oxicleto de fósforo adicionado, com diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as amostras, exceto para os modificados com as maiores concentrações de oxicleto de fósforo, e não apresentou diferença significativa entre eles (0,0474 e 0,0464g/100g farinha), provavelmente indicando que a capacidade de reação foi saturada sob as condições utilizadas. O grau de substituição, que avalia o número médio de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivada, seguiu a mesma tendência. O grau de substituição estava associado com o teor de oxicleto de fósforo.

Tabela IV.1- Porcentagem de fósforo e grau de substituição das farinhas de arroz fosfatadas e nativa

POCl_3^1 (g/100g)	Fósforo (mg/100g)	GS ² (10^{-4})
E1- 0,018	0,0094 ^d	4,78 ^d
E2- 0,030	0,0172 ^c	9,00 ^c
E3- 0,059	0,0379 ^b	19,88 ^b
E4- 0,088	0,0474 ^a	24,89 ^a
E5- 0,100	0,0464 ^a	24,36 ^a
FAN ³	-	-

* Médias seguidas pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$). E1-E5= Ensaio 1 a 5. 1) POCl_3 = oxicleto de fósforo, 2) GS= grau de substituição; 3) FAN= farinha de arroz nativa.

Estes resultados foram menores que os valores citados para amido fosfatado de trigo e milho obtidos por Lim & Seib (1993), usando 5% (b.s.) de tripolifosfato de sódio a pH 6. Também, Chang & Lii (1992) obtiveram um grau de substituição de 0,047 para amido de mandioca fosfatado preparado pelo método convencional e 0,040%, obtido pelo processo de extrusão termoplástica. Valores

correspondentes para milho foram de 0,048 e 0,040% usando 4 e 12,6g de tripolifosfato de sódio/100g de amido através dos métodos de extrusão e convencional, respectivamente. Estas diferenças foram atribuídas à matéria-prima e ao processo de fosfatação utilizada.

Yeh & Yeh (1993), prepararam amido inter cruzado de arroz utilizando solução de amido a 35%, 0,1% de oxicloreto de fósforo, pH alcalino de 10,5, 5% de sulfato de sódio, temperatura de reação de 35°C e tempos de reação variáveis (15, 30, 60 e 120 minutos). O grau de substituição aumentou com o aumento do tempo de reação, variando de 2,86 a 3,66. Estes pesquisadores observaram que o inter cruzamento aumentou a estabilidade ao calor, cisalhamento, congelamento-descongelamento e reduziram a solubilidade em dimetil sulfóxido.

IV.3.2. Propriedades de pasta

Todas as farinhas fosfatadas diferiram significativamente da farinha nativa ($p \leq 0,05$). Sendo que os valores de pico de viscosidade (PV), a viscosidade da pasta quente (VPQ) e fria (VPF), temperatura de pasta, ruptura e retrogradação diminuiram, mas a estabilidade das farinhas fosfatadas aumentou significativamente em relação à farinha nativa (Tabela IV.2).

As amostras fosfatadas foram caracterizadas pela falta de pico de viscosidade. Todos os valores de viscosidade foram significativamente diferentes do ensaio controle e seguiram tendência similar entre eles. Os menores valores de viscosidade para a FAF foram obtidos com maiores graus de substituição, sugerindo que os componentes do amido estavam negativamente carregados pelo grupo éster fosfato, formando um gel fraco devido à repulsão entre as cargas negativas. Resultados similares foram reportados por Sitohy *et al.* (2000); Marusza & Tomasik (1991); Lim & Seib (1993), Lin & Czuzhajowska (1998); Landerito & Wang (2005), mostrando que a introdução de grupos fosfatos abaixaram a temperatura de gelatinização do amido.

Tabela IV.2. Propriedades de viscosidade das farinhas de arroz fosfatadas e nativa

POCl ₃ (g/100g)	Propriedades de Pasta						
	PV ¹ (RVU)	VPQ ² (RVU)	VPF ³ (RVU)	TP ⁴ (°C)	Rupt ⁵ (RVU)	Estab ⁶	Retrog ⁷
0,018	60,83 ^b	55,00 ^b	82,50 ^b	61,75 ^{bc}	5,83 ^b	0,90 ^a	1,50 ^b
0,030	44,00 ^c	40,67 ^c	60,70 ^c	61,25 ^c	3,33 ^c	0,92 ^a	1,49 ^b
0,059	23,00 ^d	20,50 ^d	30,30 ^d	62,60 ^{bc}	2,50 ^d	0,89 ^a	1,48 ^b
0,088	10,67 ^e	9,25 ^f	14,30 ^f	62,00 ^{bc}	1,42 ^e	0,87 ^a	1,54 ^b
0,100	16,25 ^{de}	14,75 ^e	21,90 ^e	63,25 ^b	1,50 ^e	0,91 ^a	1,48 ^b
FAN ⁸	338,50 ^a	228,42 ^a	463,83 ^a	91,95 ^a	110,08 ^a	0,68 ^b	2,01 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$). 1) PV= pico de viscosidade; 2) VPQ= viscosidade da pasta quente; 3) VPF= viscosidade da pasta fria, 4) TP= temperatura de pasta, 5) Rupt= ruptura, 6) Estab= estabilidade, 7) Retrog= retrogradação, 8) FAN= farinha de arroz nativa.

Amido de milho normal, amido de milho de alto teor de amilose, amido de milho de alto teor de amilopectina, amido de arroz e amido de batata foram fosfatados com diferentes graus de substituição usando ortofosfato de hidrogênio monossódico e dissódico a 160°C, sob vácuo. Os amidos modificados apresentaram maiores valores de viscosidade quando os graus de substituição eram menores, exceto para o amido de milho de alto teor de amilose, o qual aumentou o grau de substituição com o aumento dos valores de viscosidade (SITOHY *et al.*, 2000).

Uma das mais importantes propriedades do amido intercruzado é a sua resistência ao cisalhamento durante o aquecimento prolongado, esta propriedade está sendo utilizada como um caminho para caracterização deste tipo de ligação (WURZBURG, 1986). Os valores de ruptura e estabilidade mostraram este comportamento (Tabela IV.1), evidenciando a presença deste tipo de ligação nas farinhas de arroz fosfatadas obtidas neste estudo.

Os valores de retrogradação das FAF foram menores do que a FAN, sugerindo que durante a reação com oxicloreto de fósforo, foram produzidos mais

grupos monoéster do que diéster (ligações cruzadas), como já descrito por Hahn & Hood, 1980; e Hamilton & Paschall, 1967. A presença de apenas ligações cruzadas aumentaria esses valores, pois este tipo de ligação incrementa o grau de interação entre as moléculas; enquanto que a monoéster diminui (WURZBURG, 1986).

Os valores de viscosidade de pasta da FAF durante o aquecimento à temperatura constante de 95°C, seguido de resfriamento, sofreram poucas mudanças devido à modificação, enquanto na farinha de arroz nativa, a viscosidade diminuiu durante o aquecimento à temperatura constante de 95° e depois aumentou significativamente (Figura IV.1).

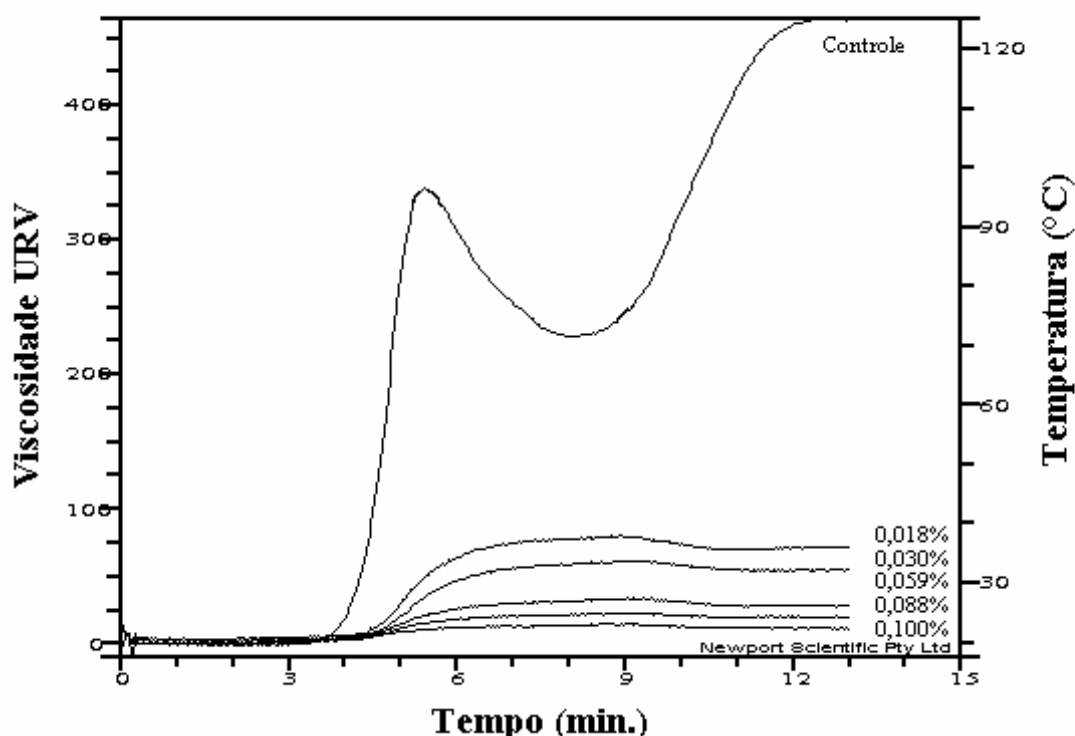


Figura IV.1. Curvas de viscosidade obtidas através de RVA de farinhas de arroz fostatadas e controle (farinha de arroz nativa).

Muhammad *et al.* (2000) verificou que durante a fosfatação do amido de sagú, as condições de reação e os reagentes utilizados modificaram os valores de viscosidade. Amido de sagú fosfatado com 2% de trimetafosfato de sódio (TMFS) e 5% de tripolifosfato de sódio (TPFS), em pH 9,5, apresentou menor viscosidade de pasta quente e maior viscosidade de pasta fria do que o amido de sagú fosforilado em pH 9 e usando somente TPFS. Ao contrário destes resultados, alguns pesquisadores (SOLAREK, 1986; WU & SEIB, 1990; CHANG & LII, 1992; SITOBY *et al.*, 2000; BECKER *et al.*, 2001; CAMERÓN & WANG, 2005) têm reportado que os amidos fosfatados exibiram maior viscosidade de pico, viscosidade final, retrogradação e inchamento prematuro, comparado com o amido nativo.

Landerito & Wang (2005) também verificaram que, em geral, os amidos fosfatados de milho ceroso, comum e de alta amilose através de método de aquecimento em estufa mostraram maiores propriedades de viscosidade quando comparados com o amido nativo. Em geral, os amidos fosfatados preparados através de tratamento em solução exibiram menor temperatura de gelatinização, maiores picos de viscosidade, grau de retrogradação reduzido e uma melhor estabilidade durante os ciclos de congelamento-descongelamento quando comparados a aqueles preparados através de mistura a seco. O tratamento em solução incorporou de maneira mais eficiente os grupos fosfato dentro do amido quando comparado ao tratamento da mistura a seco sob as condições de reação estudadas. Amido ceroso foi o mais propenso a fosfatação, seguido pelo amido comum e por último, o amido com alta amilose. De acordo com estes autores, a quantidade e local dos grupos fosfatos incorporados variou com o tipo de amido, proporção de amilose-amilopectina, fonte de amido, características microestruturais, pureza do amido, diferentes sais de fosfato e condições utilizadas durante o tratamento de fosfatação.

A reação com TMFS e TPFS a pH 10, produziu amidos fosfatados com excessivas ligações cruzadas, indicando que a formação de amido diéster prevalece em reações catalisadas por álcali (SOLAREK, 1986).

IV.3.3. Textura dos géis

Os valores para firmeza e adesividade (Tabela IV.3) diminuíram com o aumento do número de grupos fosfatos incorporados durante a fosfatação. Estes valores foram significativamente diferentes dos ensaios teste e do controle (farinha de arroz nativa).

A coesividade dos géis de farinhas de arroz fosfatadas variou de 0,492 a 0,558 e não apresentou diferença significativa entre eles e nem com o controle (Tabela IV.3). Resultados similares foram relatados por Liu *et al.* (1999). Estes pesquisadores observaram que após a fosfatação, a adesividade, a elasticidade e a coesividade de todos os géis de amido aumentaram, exceto a adesividade do amido normal e do amido ceroso, que diminuíram. Enquanto que a coesividade do ceroso permaneceu inalterada. De acordo com estes autores, a inclusão de grupos fosfatos carregados negativamente pode causar repulsão intercadeia que previne a associação através de pontes de hidrogênio intercadeia, inibindo a formação de dupla hélice.

Tabela IV.3. Propriedades de textura dos géis das farinhas de arroz fosfatadas e nativa

POCL ₃ (g/100g)	Firmeza (g.f.)	Adesividade (N/m ²)	Coesividade
E1- 0,018	73,77 ^b	-43,81 ^b	0,492 ^a
E2- 0,030	43,95 ^c	-31,71 ^c	0,523 ^a
E3- 0,059	31,10 ^d	-19,68 ^d	0,558 ^a
E4- 0,088 ^a	17,56 ^e	-5,86 ^f	0,552 ^a
E5- 0,100 ^a	21,09 ^f	-10,07 ^e	0,518 ^a
FAN ²	119,77 ^a	-46,37 ^a	0,49 ^b

* Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não difere significativamente entre si (P<0,05). E1-E5= Ensaios 1 a 5. 1) FAN= farinha de arroz nativa.

IV.3.4. Propriedades térmicas

As FAF não apresentaram diferença significativa nos valores de T_o , T_p , T_c e T_r com relação à farinha nativa, e somente foram alterados significativamente os valores de entalpia de gelatinização (Tabela IV.4).

Tabela IV.4. Propriedades térmicas das farinhas de arroz fosfatadas e nativa

POCL ₃ (g/100g)	T_o^1 (°C)	T_p^2 (°C)	T_c^3 (°C)	T_r^4 (°C)	ΔH^5 (kJ/kg)
E1- 0,018	54,77 ^a	57,16 ^a	58,32 ^a	3,55 ^a	17,47 ^b
E2- 0,030	53,15 ^a	55,32 ^a	56,91 ^a	3,76 ^a	16,56 ^c
E3- 0,059	43,16 ^a	55,31 ^a	57,30 ^a	4,14 ^a	15,47 ^c
E4- 0,088	53,42 ^a	55,32 ^a	56,91 ^a	3,49 ^a	16,17 ^c
E5- 0,100	53,23 ^a	55,46 ^a	56,87 ^a	3,63 ^a	14,71 ^c
FAN ⁶	54,12 ^a	57,34 ^a	57,77 ^a	3,65 ^a	18,48 ^a

*Valores seguidos pela mesma letra e na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$). E1-E5= Ensaio 1 a 5. 1) T_o = temperatura inicial de gelatinização, 2) T_p = pico de temperatura de gelatinização, 3) T_c = temperatura final de gelatinização, 4) T_r = faixa de temperatura de gelatinização, 5) ΔH = entalpia de gelatinização, 6) FAN= farinha de arroz nativa.

Blennow *et al.* (2000) reportaram que as temperaturas de gelatinização dos amidos nativos determinados por DSC e o teor de fósforo do amido tiveram correlação positiva ($R^2 = 0,75$), enquanto que a cristalinidade (entalpia de gelatinização) e a heterogeneidade do cristal (amplitude do pico do endoterma) não mostrou nenhuma correlação com o conteúdo de amido fosfatado.

A adição de grupos fosfatos nos grânulos de amido são as responsáveis pelas mudanças nas propriedades do amido modificado quando comparado ao amido nativo. O amido fosfato de mandioca ou milho, se produzido através de método convencional ou através de extrusão, mostrou temperatura de

gelatinização discretamente menor e menor entalpia de gelatinização do que o amido nativo (YEH & YEH, 1993).

IV.4. CONCLUSÃO

Com o aumento da porcentagem de oxicleto de fósforo, as propriedades de pasta das farinhas de arroz fosfatadas diminuíram. Contudo, os valores de estabilidade aumentaram significativamente em comparação com a farinha de arroz nativa. A introdução de grupos fosfatos diminuiu a firmeza e a adesividade dos géis de farinha modificada. Os valores de entalpia foram significativamente menores em relação à farinha de arroz nativa. As propriedades funcionais apresentadas pelas farinhas fosfatadas possibilitam seus usos em diversos produtos alimentícios, tais como agente estabilizante em molhos para salada, recheios, cremes para sopas.

IV.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – **Approved Methods of the AACC**. 10^a ed. Saint Paul, v.1-2, 2000.
- BECKER, A.; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R. Milling, A further parameter affecting the Rapid Visco Analyser ,RVA Profile. **Cereal Chemistry**, v.78, p.166-172, 2001.
- BHATTACHRYA, K.R.; SOWBHAGYA, C.M.; INDUDHARA-SWANY, Y.M. Interrelationship between certain physicochemical properties of rice. **Journal of Food Science**, v. 37, p.733-735,1972.
- BLENNOW, A.; BAY-SMIDT, A.M., OLSEN C.E., MOLLER, B.L. The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, n.3, p. 211-218, 2000.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura**. Secretaria Nacional de Abastecimento. Normas de classificação, embalagem e marcação de arroz. Portaria nº 269, de 17 de novembro de 1988.

- CAMERON, D-K; WANG, Y-J. A better understanding of factors that affect the hardness and stickiness of long-grain rice. **Cereal Chemistry**, v.82, p.113-119, 2005.
- CASTRO, E.M.; VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. **Qualidade de grãos em arroz. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão**, 1999. 30p.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332, 2003.
- CHANG, Y.H.; LII, C.Y. Preparation of starch phosphates by extrusion. **Journal of Food Science**, v.57, p.203-205, 1992.
- FAO - ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 15 de dezembro de 2007.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA (2007). Food starch modified. Code of Federal Regulation, Título 21, Sec.172.892. Disponível em: www.accessdata.fda.gov. Acesso em: 05/12/2007.
- HAMILTON, R. M.; PASCHALL, E. F. Production and uses of starch phosphates. In: **Starch, Chemistry and Technology**, v.2. WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. Academic Press, New York, 1967.
- JULIANO, B.O.; SAKURAI, J. Miscellaneous rice products. In: **Rice: Chemistry and Technology**, JULIANO, B.O. (ed.), American Association of Cereal Chemistry, Saint Paul, 2ed., p.569-618, 1995.
- KASERNSUWAN, T.; JANE, J.; SCHNABLE, I.; STINARD, P.; ROBERTSON, D. Characterization of the dominant mutant extender Ael-5180 maize starch. **Cereal Chemistry**, v. 72, p.457-463, 1995.
- LANDERITO, N.A.; WANG, Y-J. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common and high-amylose corn starches. I. Oven-heating method. **Cereal Chemistry**, v.82, p.264–270, 2005.
- LANDERITO, N.A.; WANG, Y-J. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common and high-amylose corn starches. II. Reactive extrusion method. **Cereal Chemistry**, v.82, p.271–276, 2005a.
- LIM, S.; SEIB, P.A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v.57, p.137-144, 1993.
- LIN P-Y.; CZUZHAJOWSKA Z. Role of phosphorus in viscosity, gelatinization and retrogradation of starch. **Cereal Chemistry** 75, 705-709 ,1998.

- LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levels. **Cereal Chemistry**, v.76, p.9, 1999.
- MARUSZA, K.; TOMASIK, P. Highly phosphorylated starch. **Starch**: v.42, p.66-69, 1991.
- MUHAMMAD K, HUSSIN F, MAN YC, GHAZALI HM, KENNEDY JF, Effect of pH on phosphorylation of sago starch. **Carbohydrate Polymer**, v.42, p.85-90, 2000.
- NABESHIMA, E.H.; GROSSMANN, M.E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v.45, p.347-353, 2001.
- RUTENBERG, M.W.; SOLAREK, D. Starch derivatives, production and uses. In, Whistler RL, Bemiller JN and Paschall E F. ,eds.. **Starch: Chemistry and Technology**. 2nd Ed. London, Academic Press, p.312-388, 1984.
- SITOHY, M.Z., EL-SAADANY, S.S., LABIB, S.M., RAMADAN, M. F., MOHAMED, Z. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoester. **Starch**, v.52, p.101-105, 2000.
- SOLAREK, D.B. Phosphorylated starches and miscellaneous inorganic esters. In, WURZBURG, O.B. **Modified starches, properties and uses**. Boca Raton, CRC Press, p.98-108, 1986.
- STATISTICA 5.0 for windows. **StatSoft**, Inc. Tulsa, OK, USA, 1995.
- WU, Y., AND SEIB, P.A. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley, paste properties and freeze-thaw stability. **Cereal Chemistry**, v.67, p.202-208, 1990.
- WURZBURG, O.B. Cross-linked starches. In: **Modified Starches: Properties and uses**. WURZBURG, O.B. (ed.) CRC Press, Boca Raton, p. 41-54, ch.3, 1986.
- YEH, AN-I; YEH, SU-LAN. Some characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice starch. **Cereal Chemistry**, v. 70, n.5, p.596-601, 1993.

CAPÍTULO V

EFEITO DA FARINHA DE ARROZ ACETILADA NAS PROPRIEDADES DE MASSA ALIMENTÍCIA INSTANTÂNEA SEM GLÚTEN OBTIDA PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Effect of acetylated rice flour on the properties of gluten free instant pasta obtained by extrusion process

RESUMO

Através da utilização de Metodologia de Superfície de Resposta foi estudado o efeito da adição de farinha de arroz acetilada com diferentes teores de anidrido acético (0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535g/100g) e temperaturas da 2ª zona de extrusão (84, 90, 105, 120 e 126°C) sobre as propriedades físicas, funcionais e tecnológicas de massa alimentícia sem glúten obtida através de extrusor termoplástico. A adição de farinha de arroz acetilada, devido as suas propriedades hidrofóbicas, resultou na diminuição do índice de solubilidade em água (ISA) e das propriedades de cor no sistema Hunter Lab (valor *L*, *a* e *b*). Entretanto a temperatura de extrusão apresentou efeito contrário ao da farinha acetilada nessas propriedades. A elasticidade sofreu influência somente da temperatura, que com o seu aumento, diminuiu a elasticidade. Ambas as variáveis influenciaram o aumento da perda de sólidos, no entanto, o maior valor foi de 8,89%. De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que através da adequada combinação de efeitos das variáveis teores de anidrido acético e temperaturas de extrusão, é possível obter massas alimentícias sem glúten e instantâneas com propriedades desejáveis de cozimento e textura.

Palavras-chave: Farinha de arroz acetilada, massa alimentícia sem glúten instantânea, extrusão termoplástica.

ABSTRACT

Using Response Surface Methodology was studied the effect of the acetylated rice flour addition (0.465, 1.500, 4.000, 6.500 e 7.535g/100g) and of the extrusion temperature of 2^a zone (84, 90, 105,120 and 126°C) on the physical and technological properties of the gluten free pasta obtained by thermoplastic extruder. The acetylated rice flour addition, through its hydrophobic properties, resulted in the reduction of water solubility index (WSI) and of the properties of color in Hunter Lab system (value L, a and b). The temperature presented contrary effects to the acetylated flours in these properties. However, in the solids loss the increase of both variables increased these responses. The elasticity only suffered influence of the temperature, its was a decrease of this parameter with the increasing of temperature. Both variables showed an increasing of solids loss, but all values obtained was still adequate. According to results obtained it can be concluded that with one adequate effect combination of the percentage of acetic anhydride and extrusion temperatures variables, it is possible to get gluten free instant pasta and with desirable cooking and texture properties.

Key-words: Acetylated rice flour, gluten free instant pasta, thermoplastic extrusion.

V.1. INTRODUÇÃO

As massas alimentícias, tradicionalmente preparadas à base de farinha de trigo, estão inseridas no hábito alimentar a muitos séculos e dispõem de padrões de qualidade sensorial já estabelecidos. No entanto, por razões de saúde pública (doença celíaca) e principalmente econômicos, diversos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento do potencial tecnológico de fabricação de massas alimentícias sem glúten (DUTCOSKY *et al.*, 1996).

Uma das principais matérias-primas estudadas é o arroz, devido à ausência na sua composição nutricional de frações protéicas que afetam os

doentes celíacos, por ter baixos níveis de sódio e alta proporção de amido facilmente digerível (TORRES *et al.*, 1999). Sendo também uma alternativa interessante, uma vez que no beneficiamento do arroz uma parcela do grão é quebrada, gerando um subproduto de baixo valor econômico e que poderia ser aproveitado para fins mais nobres.

A utilização do processo de extrusão termoplástica na indústria alimentícia tem aumentado nas últimas décadas, especialmente devido à maior demanda por produtos de conveniência (EL-DASH, 1981). Este processo apresenta diversas vantagens em qualidade dos produtos, custos e versatilidade, com relação a outros processos usados na indústria de alimentos. Sendo alternativa viável para produção de massas alimentícias, também devido à simplificação do processo de produção.

Alguns pesquisadores estudaram o efeito do processo de extrusão na produção de massas alimentícias de arroz sem glúten (TSAO *et al.*, 1976; LICETTI, 1993) baseado no conceito de que nos produtos sem glúten, as propriedades viscoelásticas têm sido compensadas através da adição de farinhas pré-gelatinizadas. No entanto, a utilização de farinhas sem glúten tem resultado em produtos com maiores perdas de sólidos e desintegração durante o cozimento que as massas alimentícias tradicionais, produzidas com farinha de trigo. Tsao *et al.* (1976), utilizando extrusor termoplástico e estudando diferentes combinações de temperatura, umidade e rotação de parafuso, obteve produto com tempo de cozimento três vezes menor que o convencional, porém não resistiu ao sobrecozimento. Licetti (1993) estudou o efeito do processo de extrusão no preparo de massas alimentícias de arroz enriquecido com farinha de soja desengordurada (12,9 a 27,1%). Os produtos obtidos apresentaram aumento do teor de sólidos solúveis na água de cozimento, à medida que aumentou a porcentagem de adição de proteína de soja.

De acordo com a teoria complementar de formação do glúten formulada por El-Dash (1990), é possível produzir pães e massas alimentícias sem glúten com propriedades semelhantes ao produto convencional, desde que sejam introduzidas ligações químicas capazes de sustentar a estrutura. Um recurso para introdução de ligações químicas seria o uso de amidos modificados.

Os amidos modificados por acetilação têm sido alvos de muitos estudos, especialmente pelas propriedades de formação de filmes. De acordo com Shogran (1996) uma das razões para a acetilação dos grupos hidroxilas do amido é devido ao aumento da hidrofobicidade, tornando-os conseqüentemente, mais resistentes a água. A derivação dos grupos hidroxilas do amido pode bloquear a formação de algumas ligações do tipo pontes de hidrogênio, aumentando a flexibilidade do filme. Características interessantes que podem melhorar as propriedades das massas alimentícias.

Chen (2003) adicionou amido de batata acetilada (GS 0,088) ou amidos de batata doce acetiladas (GS de 0,088) ou hidroxipropiladas (GS 0,080 e 0,160), na proporção 20%, em massas alimentícias de farinha de trigo. Os amidos acetilados melhoraram as propriedades de cozimento (diminuiu a perda de sólidos) e a qualidade sensorial (maciez, elasticidade e adesividade). A adição de amidos modificados proporcionou coloração mais clara às massas alimentícias, em comparação com a tradicional.

O objetivo deste estudo foi verificar o efeito da adição de farinha de arroz acetilada no preparo de massas alimentícias instantâneas sem glúten produzidas através de extrusor termoplástico.

V.2. MATERIAL E MÉTODOS

V.2.1. MATERIAL

O arroz (*Oriza sativa* L. var. *Agulha*) foi fornecido pela cerealista Coradine Ltda. (Porto Alegre-RS), foi moído em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), com tamanho de partículas inferior a 250 microns. As farinhas de arroz acetiladas nas concentrações de 0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535 g de anidrido acético/100g de farinha de arroz, foram obtidas como descrito no Capítulo III.

V.2.2. MÉTODOS

V.2.2.1. Produção das pastas alimentícias através de processo de extrusão termoplástica

As massas alimentícias foram preparadas de acordo com a Figura V.1. Primeiramente, foi feita a mistura de 100g de farinha de arroz acetilada (0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535g de anidrido acético/100g farinha de arroz previamente obtidas no Capítulo III), 900g farinha de arroz nativa e 5g de emulsificante estearoil 2-lactil lactato de sódio (Esterlac®). Após a homogeneização, cada formulação foi condicionada com 23% de umidade, embalada em sacos de polietileno e armazenada à 10°C/12h. Em seguida, processada em extrusor de laboratório Brabender de rosca única. As condições experimentais utilizadas foram: taxa de compressão de 3:1, rotação do parafuso de 120 rpm, matriz com 5 orifícios de 0,5x2mm de abertura (Lxh) (talharim), e taxa de alimentação de 70 g/min, temperaturas de 90°C na 1ª zona e 95°C na 3ª zona,

sendo que a 2ª zona variou de acordo com o delineamento experimental (Tabela V.1).

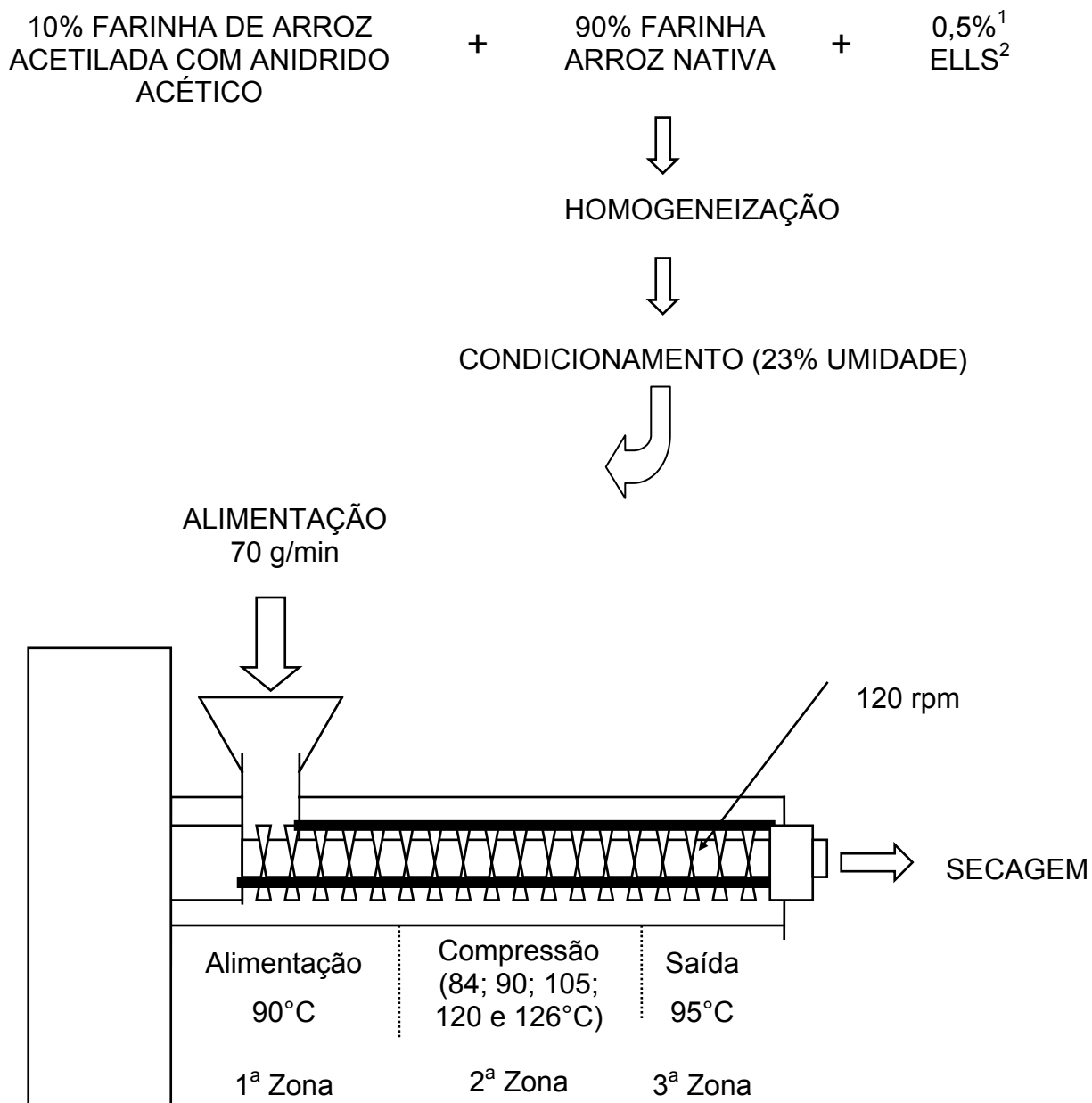


Figura V.1. Produção de pastas alimentícias através de processo de extrusão termoplástica. 1) % em relação à formulação total; 2) ELLS= estearoil lactil lactato de sódio.

As massas alimentícias de farinha de arroz obtidas do processo de extrusão foram dispostas em bandejas plásticas e secas em estufa com circulação de ar, a 50°C, até teor de umidade inferior a 12%. A seguir, foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas à temperatura ambiente.

V.2.2.2. Delineamento experimental

O delineamento estatístico utilizado foi do tipo central composto rotacional (DCCR) de 2ª ordem (BOX *et al.*, 1978). As variáveis independentes foram os teores de anidrido acético empregados na acetilação da farinha de arroz (0,465; 1,500; 4,000; 6,500 e 7,535%) e temperaturas da 2ª zona do extrusor (84; 90; 105; 120 e 126°C). Foram realizados quatro ensaios nos pontos -1 e +1, 4 ensaios nos pontos axiais ($\alpha = \pm 1,414$) e quatro repetições do ponto central, totalizando 12 ensaios (Tabela V.1).

Tabela V.1. Delineamento estatístico central composto rotacional 2²

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis reais	
	X ₁	X ₂	Anidrido Acético (g/100g) ^a	Temperatura (°C) ^b
1	-1	-1	1,50	90
2	1	-1	6,5	90
3	-1	1	1,50	120
4	1	1	6,50	120
5	0	1,414	4,00	126
6	0	- 1,414	4,00	84
7	1,414	0	7,535	105
8	- 1,414	0	0,465	105
9	0	0	4,00	105
10	0	0	4,00	105
11	0	0	4,00	105
12	0	0	4,00	105

^a - Teor de anidrido acético utilizado na acetilação da farinha de arroz modificada.

^b - Temperatura na 2ª zona do extrusor.

V.2.2.3. Avaliação das massas alimentícias

V.2.2.3.1. Cor

Foi utilizado espectrofotômetro modelo Color Quest II da marca Hunter Lab, calibrado com padrões C6999 (branco) e C 6999G (cinza) ambos de março de 1996, segundo Hunter Associates Laboratory, Reston, VA, USA. O modo de calibração foi o de reflectância especular incluída (RSIN), que não considera o brilho da amostra, o sistema de leitura foi o Hunter Lab (*L*, *a*, *b*) com iluminante D65 e ângulo de observação de 10 graus. As amostras (feixes de massas) foram colocadas na porta de leitura, espalhadas de forma a não permitirem a passagem de luz e mudando de posição a cada repetição (triplicata).

V.2.2.3.2. Índice de absorção de água (IAA) e índice solubilidade em água (ISA)

Para análise do IAA e ISA as massas alimentícias de farinha de arroz extrusadas foram moídas em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), para obtenção de granulometria inferior a 60 mesh. Amostras de 2,5 g de farinha da massa alimentícia foram suspensas em 30mL de água, em tubos de centrifuga de 50mL de peso conhecido. Em seguida foram agitadas intermitentemente por 30 minutos e centrifugadas a 2.500G por 10 minutos. O sobrenadante líquido foi transferido para placa de Petri previamente pesada e levado à estufa a 105°C até peso constante, enquanto que o gel foi pesado diretamente. O IAA foi obtido pela divisão de peso do gel pelo peso da amostra moída (g gel/g matéria seca). O ISA foi calculado pela divisão do peso dos sólidos secos recuperados por evaporação pelo peso da amostra (g/100g) (ANDERSON *et al.*, 1969).

V.2.2.3.3. Propriedades de pasta

As massas alimentícias de farinha de arroz extrusadas foram moídas e a análise seguiu o mesmo procedimento descrito no item III.2.2.5, com algumas modificações conforme Batey *et al.*, 1997. Usou-se 4,0 g de amostra e o programa de aquecimento e resfriamento seguiu os parâmetros apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2. Programação do RVA utilizada nas análises de propriedade de pasta

TEMPO (hora: min: seg)	TIPO (temperatura/velocidade)	VALOR (°C ou rpm)
00:00:00	Temperatura	60
00:00:00	Velocidade	960
00:00:10	Velocidade	160
00:02:00	Temperatura	60
00:08:00	Temperatura	95
00:12:00	Temperatura	95
00:00:00	Temperatura	50
Final do Teste: 00:20:00		

As características avaliadas foram:

- Pico de viscosidade (PV): viscosidade máxima atingida durante a fase de aquecimento, expressa em unidades de medida viscoamilográfica fornecida pelo Rapid Visco Analyser (RVU);
- Viscosidade ao final do tempo de retenção a 95°C ou viscosidade da pasta quente (VPQ), expressa em RVU;
- Viscosidade ao final do tempo de retenção a 50°C ou viscosidade da pasta fria (VPF): valor de viscosidade obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C, expressa em RVU;
- Ruptura: obtida pela diferença entre PV e VPQ;
- Retrogradação: obtida pela proporção entre VPF/VPQ, calculado de acordo com Collado & Corke, 1997;

- Estabilidade: obtida pela proporção entre VPQ/PV (COLLADO & CORKE, 1997).

V.2.2.3.4. Propriedades de cozimento das pastas alimentícias

O teste de cozimento foi realizado de acordo com metodologia da AACC 66-50 (2000). As massas (10g) foram cortadas (5cm) e cozidas em 140mL de água destilada fervente, e em intervalos de 30 segundos foram removidos pedaços de pasta e verificada visualmente a mudança do centro das massas, de opaco para translúcido, para determinação do tempo ótimo de cozimento. A perda de sólidos foi medida através da evaporação de 25mL da água de cozimento em estufa a 105°C/ 4h e expressa como a porcentagem de sólidos perdidos durante o cozimento. O aumento de peso foi calculado pela diferença de peso antes e após a cocção da massa. O aumento de volume foi obtido pela razão entre o volume de hexano deslocado pela massa alimentícia crua (10g) e a cozida, determinados em proveta de 100mL contendo 50mL de hexano. Os valores foram expressos em porcentagem.

V.2.2.3.5. Análise do perfil de textura (adesividade e elasticidade)

Para obtenção dos dados de adesividade e elasticidade foi utilizado o analisador de textura (TA.XT2, Stable Micro Systems, Godalming, UK) empregando-se o software Texture Expert for Windows versão 1.19, de acordo com o sugerido pelo manual de operação do texturômetro TA.XT2, versão 6.10 e 7.10 (Stable Micro Systems, 1997). Para avaliação da adesividade, a massa (segmento de 5cm) foi cozida até o tempo ótimo e após 15 minutos de resfriamento, dois segmentos da massa foram colocados juntos e em paralelo sobre um prato de metal plano, presos nas laterais por fitas adesivas e submetidos à compressão, empregando probe cilíndrico de 35mm (p/35), nas seguintes condições:

- Medida em Força de Compressão;
- Velocidade de pré-teste, teste e pós-teste de 2,0mm/s;
- Taxa de compressão de 75%;
- Força de contato de 10,0g.

Os resultados foram obtidos através do gráfico de força e área (N/m^2), sendo a adesividade interpretada como a área negativa sob o gráfico (eixo x).

Para a elasticidade foi empregado probe com formato de garras, para tensão das massas (A/SPR). A massa (segmento de 25cm) foi cozida até o tempo ótimo e após 15 minutos de resfriamento, um segmento de massa alimentícia foi preso nas garras superior e inferior do probe, com pelo menos duas voltas e presa por fita adesiva a fim de que a massa não se soltasse. As condições do teste foram:

- Medida em força de tensão;
- Velocidade de pré-teste e teste de 3,0mm/s;
- Velocidade de pós-teste de 5,0mm/s;
- Distância de 100mm;
- Força de contato de 5,0g.

Os resultados foram obtidos através do gráfico de força e tempo (g/seg). A força máxima requerida para romper o segmento da massa, indicando a resistência à quebra (SMEWING, 1997) ou tensão, foi registrado como elasticidade. Em ambos os testes foram realizados 10 repetições de cada amostra.

V.2.2.4. Análise estatística

Para análise dos resultados utilizou-se o programa Statistica 5.0 (Statistica for Windows, 1995), onde a média de cada resposta foi tratada através de análise de regressão múltipla da Metodologia de Superfície de Resposta para obtenção de modelo matemático de segunda ordem contendo termos lineares e quadráticos e a interação entre as duas variáveis independentes. Os modelos foram ajustados quando a retirada das variáveis não significativas não implicou em redução drástica do coeficiente de determinação (R^2).

A análise de variância (Teste F) foi aplicada para avaliar a confiabilidade do modelo gerado. A significância da regressão e a falta de ajuste foram observadas de acordo com o Teste F e o coeficiente de determinação (R^2), que é a proporção da variação da resposta atribuída ao modelo (BARROS NETO *et al.*, 1996). De acordo com Box & Wetz (1973), para que o modelo seja considerado preditivo deve-se realizar a análise de variância, onde o teste F a 95% de confiança deve possuir um $F_{calculado}$ de no mínimo 4 vezes maior que o F tabelado. O coeficiente de determinação (R^2), quanto maior o seu valor (próximo de 100%), melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais observados. E por último, deve-se verificar a significância da falta de ajuste, que não deve ser significativa.

Para as respostas que não geraram modelo preditivo e nem de tendência, os resultados foram discutidos através de comparação de médias analisadas pelo teste de Tukey (SAS, 1993).

V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.3.1. Propriedades das farinhas acetiladas

Conforme apresentado no Capítulo III, a porcentagem de grupo acetil aumentou com o aumento da porcentagem de anidrido acético empregado na modificação e os valores variaram de 0,09 a 1,37%, obedecendo ao limite máximo permitido em alimentos pela Food and Drug Administration (FDA, 2007) e pela legislação brasileira, que segue o Codex Alimentarius (FAO, 2007), que é de 2,5%.

V.3.2. Propriedades das massas alimentícias

V.3.2.1. Índice de absorção em água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e cor (L , a , b e ΔE)

Baseados nos dados experimentais de IAA, ISA e cor (L , a , b e ΔE) das massas alimentícias de farinha de arroz extrusadas foram determinados os coeficientes de determinação, falta de ajuste e teste F ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$) de cada variável (Tabela V.3).

As respostas índice de absorção em água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e valores de cor L , a , b e ΔE apresentaram coeficiente de determinação entre 93 a 70%, falta de ajuste não significativa e Teste F de 1,04 a 5,37 vezes. Desta forma, foram obtidos os modelos e os gráficos de superfície e de contorno para essas variáveis, no entanto, podendo ser utilizados somente para estabelecer a tendência da variação da resposta em função das variáveis

independentes, na região estudada; e para delimitar nova área de experimentação, mas não para predição.

Tabela V.3. Resultado de IAA, ISA e cor das massas alimentícias de farinha de arroz extrusada e moída e seus respectivos coeficiente de determinação (R^2), falta de ajuste e teste F (F_c/F_t) para as respostas obtidas

Ensaio	Propriedades					
	Funcionais		L^3	Físicas		
	IAA ¹ (g gel/g matéria seca)	ISA ² (%)		a^4	b^5	ΔE^6
1	5,54	22,71	59,50	0,92	16,80	2,52
2	5,31	16,43	59,39	0,79	17,30	2,77
3	5,33	35,20	55,88	3,93	19,76	5,95
4	5,24	33,49	53,44	3,45	18,71	6,18
5	5,25	31,35	56,73	3,43	20,47	6,07
6	5,36	14,32	61,84	0,17	16,63	4,49
7	5,14	15,54	54,10	0,49	15,12	3,50
8	5,48	23,73	59,56	2,62	19,63	5,28
9	5,14	17,74	54,96	0,53	16,48	2,92
10	5,22	17,15	56,03	0,62	16,63	2,49
11	5,28	17,42	55,65	0,50	16,83	2,24
12	5,35	18,34	55,95	0,34	16,59	2,15
ANÁLISE DE VARIÂNCIA						
R^2	79,17	88,17	88,75	92,67	84,89	69,95
p (Falta Ajuste)	0,761	0,002**	0,072	0,010*	0,003**	0,150
Teste F	1,04	2,04	4,69	5,37	1,53	2,46

1) IAA= índice de absorção de água, 2) ISA= índice de solubilidade em água, 3) L = coeficiente de luminosidade, 4) a e 5) b = coordenadas de cromaticidade, 6) ΔE = diferença de cor. R^2 = coeficiente de determinação, p = significância da falta de ajuste, Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . * significância de $p \leq 0,05$; ** significância de $p \leq 0,01$.

No caso do ISA e dos valores de cor a e b , a falta de ajuste foi significativa, no entanto o quadrado médio do erro experimental apresentou

valores extremamente baixos e neste caso, de acordo Waszczynskyj *et al.* (1981), devem ser considerados irrelevantes os testes de significância para falta de ajuste.

O modelo de equação para o IAA está apresentado abaixo.

$$\text{IAA} = 5,247 - 0,100x_1 - 0,054x_2 + 0,043x_1^2 + 0,041x_2^2 + 0,035x_1x_2$$

De acordo com a Figura V.3A, os maiores valores de IAA estão localizados na região de menores valores de anidrido acético e temperatura de extrusão. À medida que os valores destas duas variáveis aumentaram, os valores de IAA diminuíram. Isto pode ter ocorrido devido ao efeito das proteínas presentes na farinha de arroz, que devido ao efeito da temperatura de extrusão ocasionou a desnaturação e conseqüente insolubilização das proteínas, causando na farinha de arroz uma diminuição do IAA.

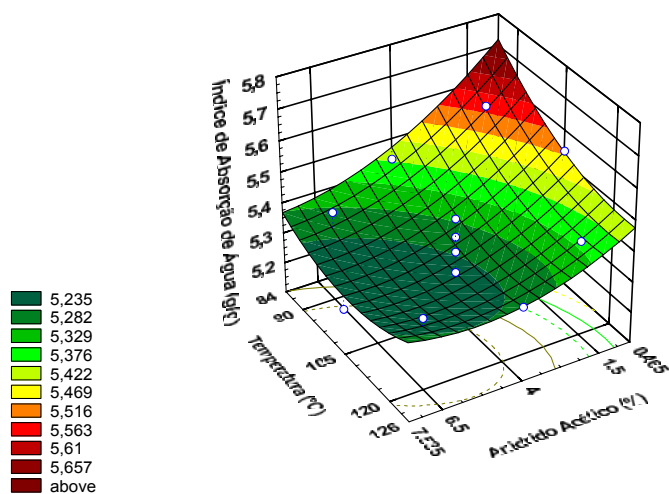
Quanto ao ISA, o modelo de equação quadrático apresentado a seguir permite inferir que esta resposta foi influenciada significativamente por todas as variáveis estudadas.

$$\text{ISA} = 17,662 - 2,447x_1 + 6,705x_2 + 2,418x_1^2 + 4,018x_2^2 + 1,143x_1x_2$$

As variáveis anidrido acético quadrático (x_1^2), temperatura linear (x_2), temperatura quadrática (x_2^2) e a interação entre as duas variáveis (x_1 e x_2) correlacionaram-se positivamente com a resposta, ou seja, à medida que os valores destas variáveis aumentam, ocorre acréscimo do ISA. No entanto, a variável anidrido acético linear (x_1) correlacionou-se negativamente com o ISA.

De acordo com os gráficos de superfície (Figura V.3.B), os valores de ISA elevaram-se com o aumento da temperatura de extrusão, tendo pouca influência do teor de anidrido acético. O efeito da temperatura pode ser explicado devido ao ISA variar com o grau de severidade sofrido pela farinha durante o processo de extrusão. Pois, quanto maior a temperatura, maior a degradação das moléculas de amido, que se tornam mais solúveis em água e, conseqüentemente, maior o valor do ISA (MERCIER & FEILLET, 1975).

A



B

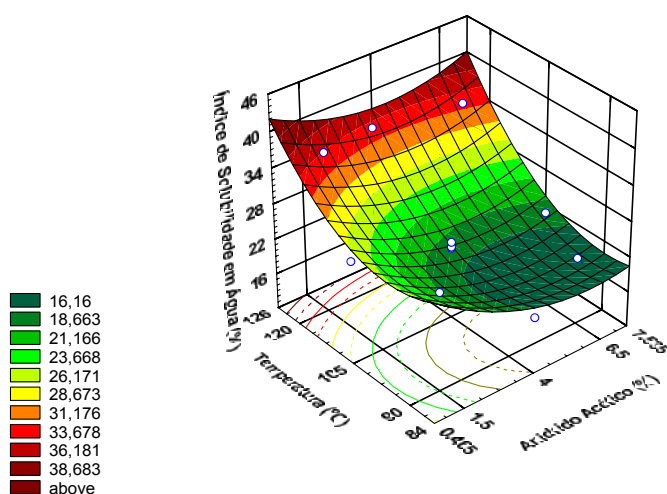


Figura V.3. Gráfico de superfície de resposta do efeito do teor de anidrido acético e temperatura de extrusão sobre o índice de absorção de água (A) e índice de solubilidade em água (B) das massas alimentícias de arroz extrusadas e moídas.

Segundo Wang *et al.* (1999), durante o processo de extrusão ocorre à degradação macromolecular tanto da amilose como da amilopectina, levando a

formação de moléculas de menor peso molecular e conseqüentemente produtos com maior solubilidade em água.

Os menores valores de ISA foram obtidos quando foram utilizados temperaturas inferiores a 105°C e teores de anidrido acético na região próxima a 4,00% (GS= 0,028) ou maior. O efeito do teor de anidrido acético pode ser as características hidrofóbicas das farinhas acetiladas (SHOGRAN, 1996), inibindo a solubilidade das massas alimentícias de farinha de arroz extrusadas e moídas.

A cor das massas alimentícias sem glúten foi avaliada para medir o efeito do tratamento térmico. O valor L ou luminosidade (Tabela V.3) gerou modelo de equação reduzido, apresentado a seguir:

$$L = 55,919 - 1,284x_1 - 2,100x_2 + 1,500x_2^2$$

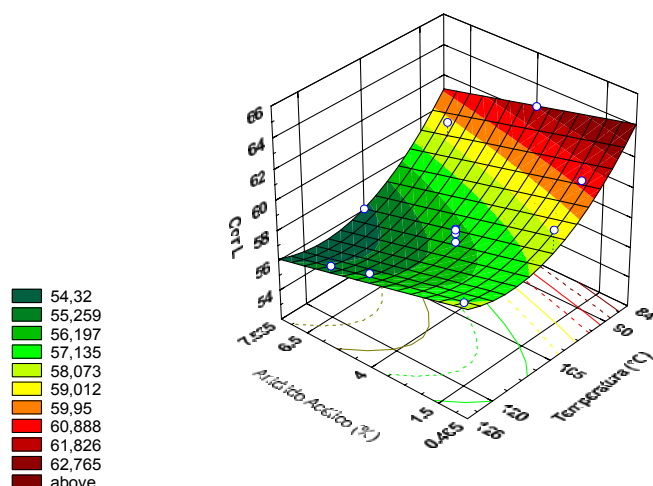
O ajuste da equação através da retirada das variáveis não significativas (x_1^2 =anidrido acético quadrático; $x_1.x_2$ = interação das variáveis anidrido acético e temperatura) não comprometeu o valor do coeficiente de determinação (R^2) que passou de 90,65 para 87,7% (Anexo V.C). As variáveis teor de anidrido acético na sua forma linear e temperatura nas suas formas linear e quadrática. As variáveis lineares (x_1 e x_2) correlacionaram-se negativamente com a resposta, enquanto que a variável quadrática (x_2^2) influenciou positivamente.

Conforme a Figura V.4.A, a região de menor luminosidade foi obtida quando a temperatura de extrusão utilizada foi intermediária a baixa (105 a 84°C), com pequena influência do teor de anidrido acético. Na região de temperatura entre 90 a 105°C, o teor de anidrido acético apresentou efeito maior sobre a luminosidade, aumentando esta resposta com a diminuição do teor de reagente de acetilação. WANG *et al.* (1999) avaliando a luminosidade das massas alimentícias de farinha de ervilha obtida por extrusor termoplástica de dupla-roscas, através de espectrofotômetro Color Quest II (marca Hunter Lab) obtiveram valores de 38,77 a 47,8. Enquanto que os valores obtidos neste estudo foram de 53,44 a 61,84 (Tabela V.2), utilizando colorímetro da mesma marca.

De acordo com o modelo de equação reduzida do valor a , apresentado abaixo, esta resposta foi influenciada tanto pelos fatores lineares (x_1 e x_2), como pelos quadráticos (x_1^2 e x_2^2). Enquanto que o fator de interação entre as duas variáveis ($x_1 \cdot x_2$) não foi significativa para a equação e a sua retirada ocorreu sem prejuízo nos valores de R^2 , que passou de 92,81 para 92,67% (Anexo V.D). Segundo a equação, o teor de anidrido acético linear correlacionou-se negativamente com a resposta, enquanto que os outros efeitos correlacionaram positivamente.

$$a = 0,497 - 0,453x_1 + 1,285x_2 + 0,678x_1^2 + 0,800x_2^2$$

A



B

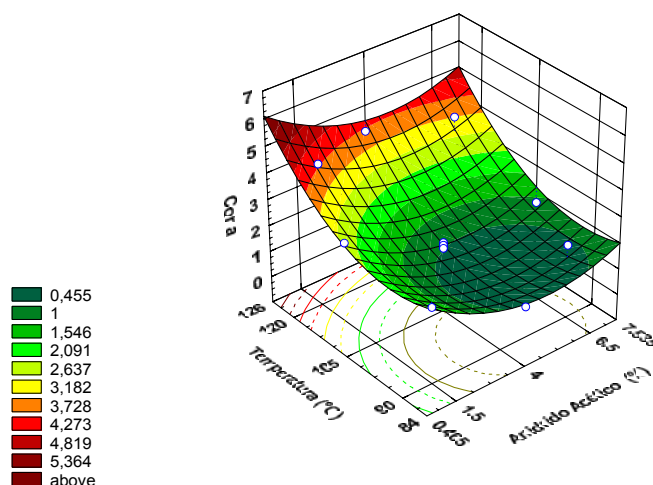


Figura V.4. Efeito do teor de anidrido acético e temperatura de extrusão sobre os valores de cor L (A) e a (B) das massas alimentícias sem glúten.

Conforme as Figura V.4.B, a cor vermelha, avaliada através de valores positivos de a , foi mais intensa quando se utilizou temperatura maior, com pouca influência do teor de anidrido acético. Enquanto que os menores valores foram obtidos nas regiões de valores de anidrido acético de 1,5 a 7,535% e temperaturas entre 84 a 105°C. Este parâmetro variou de 0,17 a 3,45 (Tabela V.2). Wang *et al.* (1999), em estudo com massas alimentícias de amido de ervilha utilizando extrusor termoplástico de dupla rosca, obtiveram valores maiores, entre 9,71 e 11,15.

A cor amarela (valor b), variou de 15,12 a 20,47 (Tabela V.3). De acordo com o modelo de equação abaixo, este parâmetro foi influenciado por todas as variáveis (lineares, quadráticas e de interação). O teor de anidrido acético linear (x_1) e a interação entre as duas variáveis (x_1x_2), correlacionaram-se negativamente com o valor b , e o restante dos fatores, positivamente.

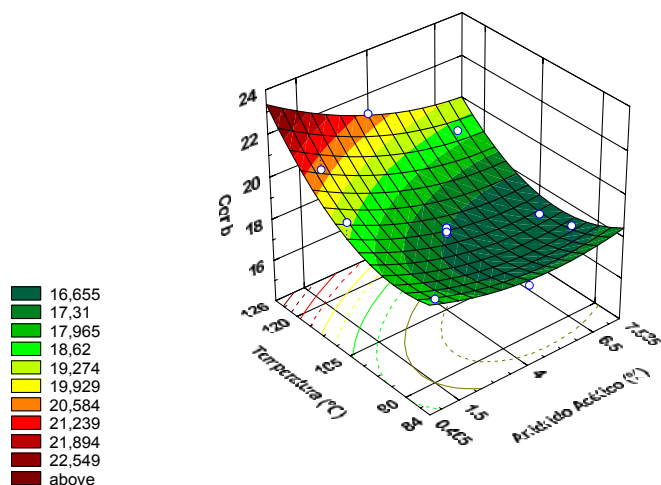
$$b = 16,632 - 0,866x_1 + 1,225x_2 + 0,416x_1^2 + 1,004x_2^2 - 0,387x_1x_2$$

De acordo com o gráfico de superfície de resposta (Figura V.5.A), o valor b teve seu valor aumentado nas regiões de maiores temperaturas (120-126°C) e teores de anidrido acético entre 0,465 a 4,000%. Enquanto que os menores valores foram obtidos na região entre 115 a 84°C e maiores teores de anidrido acético (1,500 a 7,353%). Os valores obtidos neste estudo foram próximos aos apresentados por Wang *et al.* (1999), com valores de 18,07 a 22,50.

O modelo de equação ajustado abaixo, referente a diferença de cor (ΔE^*), foi influenciado pelas variáveis quadráticas. As formas quadráticas do teor de anidrido acético (x_1^2) e da temperatura de extrusão (x_2^2), correlacionaram-se negativamente com a diferença de cor, ou seja, quanto maior os valores das variáveis quadráticas, menores serão a diferença de cor das massas alimentícias.

$$\Delta E = 110,501^{**} - 2,501x_1^{2*} - 3,501x_2^{2**}$$

A



B

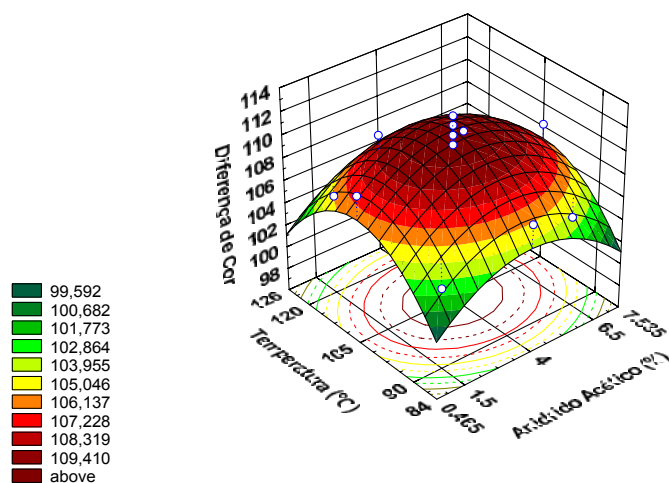


Figura V.5. Efeito do teor de anidrido acético e temperatura de extrusão sobre os valores de cor *b* (A) e diferença de cor (ΔE) das massas alimentícias sem glúten.

A diferença de cor (ΔE) foi influenciada pelos efeitos quadráticos de temperatura de extrusão e anidrido acético (Tabela V.3). Pela análise da superfície

de resposta e curvas de contorno geradas pelo modelo (Figuras V.5B), verifica-se que as maiores diferenças de cor foram obtidas nas regiões centrais de temperatura e teor de anidrido acético adicionada. Enquanto que os menores valores estão localizados nas condições extremas das variáveis respostas estudadas.

De acordo com Wang *et al.* (1999), a coloração desenvolvida nas massas alimentícias extrusadas resultou da influência da temperatura de extrusão associada à presença de aminoácidos e carboidratos redutores, pois esta combinação favoreceu a reação de Maillard durante o processamento.

V.3.2.2. Propriedades de cozimento

Os resultados experimentais das propriedades de cozimento e seus respectivos valores de coeficiente de determinação, significância da falta de ajuste e o teste F, obtidos através da análise de variância estão apresentadas na Tabela V.4.

A análise de variância indicou que os modelos das respostas tempo de cozimento, aumento de volume e aumento de peso podem ser utilizados para estabelecer a tendência de variação da resposta em função das variáveis independentes na região estudada e para delimitar nova área de experimentação, mas não para prever valores exatos. Pois estes apresentaram coeficiente de determinação entre 80 a 88%, falta de ajuste não significativa e Teste F entre 1,08 a 1,99 vezes.

A falta de ajuste significativa para o tempo de cozimento, ocorreu devido ao quadrado médio do erro experimental ter apresentado valores baixos e neste caso, de acordo Waszczyński *et al.* (1981), devem ser considerados irrelevantes os testes de significância para falta de ajuste.

Tabela V.4. Resultado das propriedades de cozimento das massas alimentícias sem glúten e seus respectivos R^2 , significância da falta de ajuste e teste F

Ensaio	Propriedades de Cozimento			
	Tempo de cozimento (min)	Perda de sólidos (%)	Aumento de volume (%)	Aumento de peso (%)
1	3,33	5,69	124,45	110,96
2	3,33	6,74	118,62	129,98
3	2,33	5,41	91,51	94,93
4	3,17	8,89	91,21	92,85
5	2,50	6,55	101,46	107,27
6	3,67	3,64	128,97	136,53
7	2,83	6,44	108,78	114,80
8	2,83	7,00	96,43	100,41
9	2,67	4,65	93,91	113,89
10	2,67	5,03	114,01	107,59
11	2,67	4,38	105,17	103,89
12	2,83	4,27	109,27	115,42
ANÁLISE DE VARIÂNCIA				
R^2	91,09	76,07	79,83	87,92
p (Falta Ajuste)	0,008*	0,025*	0,643	0,368
Teste F	1,77	0,90	1,08	1,99

R^2 = coeficiente de determinação, p = significância da falta de ajuste, Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . * significância de $p < 0,05$.

A perda de sólidos apresentou R^2 de 76%, no entanto a falta de ajuste foi significativa (0,025) e teste F pequeno, de 0,90 vezes. Nesta resposta a discussão foi realizada através de comparação de médias realizada pelo teste de Tukey (Tabela V.5).

Conforme o teste de Tukey (Tabela V.5), os valores de perda de sólidos das massas alimentícias cozidas diferiram significativamente entre os ensaios ($p \leq 0,05$). Sendo que o menor valor (3,64%) foi obtido no ensaio contendo 4,00% de anidrido acético e 84°C de temperatura de extrusão; e o maior valor (8,89%) foi obtido no ensaio contendo 6,50% de anidrido acético e 120°C de temperatura de extrusão. O valor médio deste parâmetro foi de 5,72%. De acordo com estes resultados, pode-se inferir que os produtos obtidos neste trabalho apresentaram perdas de sólidos dentro do padrão de qualidade exigido, que é de valores menores que 10% (CIACCO & CHANG, 1986).

Tabela V.5. Perda de sólidos das massas alimentícias sem glúten.

Ensaio	Perda de sólidos (%)
1	5,69±0,48 ^{bcd}
2	6,74±0,17 ^b
3	5,41±0,30 ^{cde}
4	8,89±0,66 ^a
5	6,55±0,30 ^{bc}
6	3,64±0,18 ^f
7	6,44±0,45 ^{bc}
8	7,00±0,07 ^b
9	4,65±0,08 ^{def}
10	5,03±0,08 ^{de}
11	4,38±0,21 ^{def}
12	4,27±0,37 ^{ef}

*Médias seguidas pela mesma letra, na linha não diferem entre si a $p \leq 0,05$, no teste de Tukey. Média ± desvio padrão.

Wang *et al.* (1999) obtiveram massas alimentícias de farinha de ervilha obtidas através de extrusão termoplástica com perdas de sólidos de 15,1 a 22,3%. As massas alimentícias frescas estudadas por Chen (2003), contendo 20% de farinha de batata doce acetilada e 80% de farinha de trigo, utilizando extrusora convencional, resultaram em perdas de sólidos de 6,7 a 7,4%. Enquanto que as massas alimentícias de farinha de arroz obtidas por extrusão termoplástica

preparadas por Nabeshima *et al.* (2003), utilizando somente emulsificante estearoil lactil lactato de sódio, apresentaram perdas de sólidos de 5,22 a 6,95%.

Nas condições experimentais de estudo, os valores de tempo de cozimento (TC), variaram de 2,33 a 3,67min, podendo ser considerados como instantâneos, já que para entrar nesta categoria a legislação brasileira determina um tempo máximo dependendo da tecnologia de secagem utilizada, sendo de seis minutos para secagem por fritura e oito minutos, para secagem por vapor ou outros meios (BRASIL, 2000).

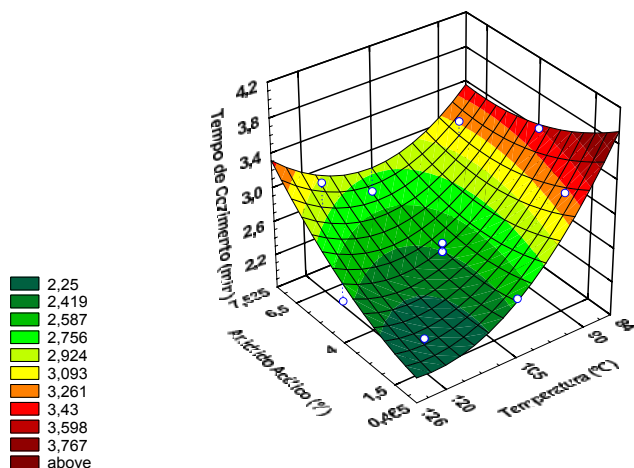
De acordo com o modelo de equação abaixo, somente a variável teor de anidrido acético utilizada na acetilação da farinha de arroz (termo quadrático, x_1^2) não foi significativa. As variáveis significativas correlacionaram positivamente com a resposta, desta forma, com o aumento do nível das variáveis, teor de anidrido acético termo linear, temperatura de extrusão termo linear e quadrático e/ou da interação das duas variáveis, ocorreu aumento no tempo de cozimento.

$$TC = 2,425 + 0,113x_1 - 0,332x_2 + 0,100x_1^2 + 0,275x_2^2 + 0,225x_1x_2$$

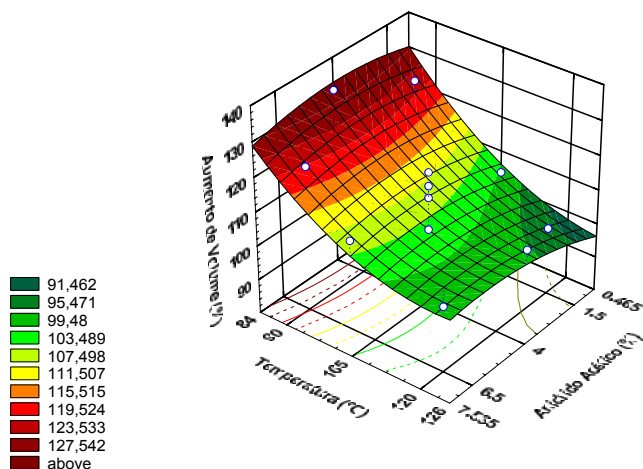
A Figura V.5 apresenta os gráficos de superfície para as propriedades de cozimento (TC, AV, AP).

Pelo gráfico de superfície de resposta (Figura V.5.A) observa-se que na região de menores temperaturas de extrusão, a porcentagem de anidrido acético teve pouco efeito sobre a resposta, obtendo maiores tempos de cozimento. A região de menores tempos de cozimento foi obtida em condições de maiores temperaturas e menores teores de anidrido acético. Temperaturas mais elevadas provocam maior fragmentação dos grânulos de amido expondo as ligações hidrofílicas e facilitando a entrada de água. Enquanto que o efeito do teor de anidrido acético pode ser devido ao grupo acetil de promover características hidrofóbicas ao produto (SHOGRAN, 1996).

A



B



C

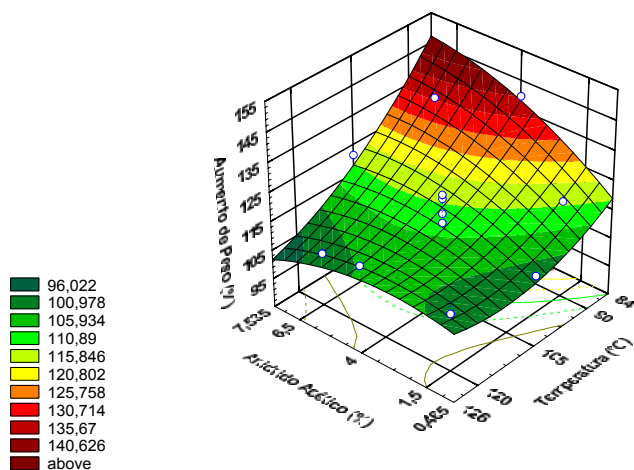


Figura V.5. Efeito das variáveis de processo no tempo de cozimento (A), aumento de volume (B) e aumento de peso (C) das massas alimentícias sem glúten.

Nabeshima *et al.* (2003), produziram massas alimentícias de farinha de arroz nativa utilizando extrusor de laboratório Brabender de rosca única. Foram testados a adição dos emulsificantes estearoil lactil lactato de sódio e monoglicerídeos destilados, como também a mistura de ambos. As condições de processo foram de 90°C nas 1 e 3ª zonas, 80°C na 2ª zona, velocidade do parafuso de 120 rpm, taxa de compressão do parafuso de 1:3, taxa de alimentação de 70g/min e matriz do tipo laminar (cinco orifícios de 0,2 x 0,8mm). Todos os ensaios apresentaram o mesmo tempo de cozimento de cinco minutos, devido à utilização das mesmas condições de processamento.

Chen (2003) produziram massas alimentícias frescas utilizando amido de batata, três variedades de amido de batata doce (Sushu2, Sushu8 e Sushu18), amido de batata hidroxipropilado (GS 0,080 e 0,160) e as três variedades de batata doce acetiladas (GS de 0,088). As massas alimentícias foram preparadas a partir da mistura de 80% de farinha de trigo e 20% de amido nativo ou modificado. As massas foram laminadas em cilindros com abertura final de 2mm, e cortadas em fios de 1,60 x 1,92mm. Diferente dos resultados obtidos em nosso estudo, neste trabalho os amidos acetilados diminuiram o tempo de cozimento para 3,7-3,8 min, enquanto que as massas alimentícias contendo somente farinha de trigo, o tempo foi de 8,5 min. De acordo com este pesquisador, a presença de grupos substituintes, tal como os grupos acetil facilitam a entrada de água na região amorfa, devido a uma desorganização estrutural intragranular causada pelo efeito estérico e ruptura das ligações de hidrogênio na estrutura do amido.

Quanto ao aumento de volume (AV), o modelo da equação gerada abaixo, mostrou que somente a temperatura linear afetou este parâmetro, correlacionando-se negativamente com a resposta, assim com o aumento da temperatura de extrusão, diminuiu-se o volume das massas alimentícias sem glúten.

$$AV = 105,590 + 1,417x_1 - 12,408x_2 - 2,109x_1^2 + 4,198x_2^2 + 1,383x_1x_2$$

De acordo com a Figura V.5.B, os maiores valores de aumento de volume ocorreram na região de menores temperaturas (84 a 94°C), com pequena influência do teor de anidrido acético. Isto pode ter ocorrido devido ao efeito das proteínas presentes na farinha de arroz.

Os valores de aumento de volume variaram de 91,21 a 128,97%. Nabeshima *et al.* (2003), obtiveram valores de aumento de volume de 10,32 a 30,30% para massas alimentícias de arroz extrusadas em extrusor de simples rosca, contendo emulsificantes monoglicerídeos e/ou estearoil lactil lactato de sódio. Conforme Hummel (1966), numa massa alimentícia convencional o aumento desejável para essa propriedade é de três a quatro vezes o volume inicial.

Quanto ao modelo de equação obtido para aumento de peso (AP), mostrado abaixo, somente a variável temperatura linear apresentou efeito sobre esta resposta, correlacionando-se negativamente; ou seja, quanto maior a temperatura de extrusão utilizada, menor será o aumento de peso.

$$AP = 110,199 - 4,662x_1 - 11,818x_2 - 3,191x_1^2 + 3,958x_2^2 - 5,275x_1x_2$$

De acordo com as Figuras V.5.C, os maiores valores de aumento de peso foram obtidos na região próxima a 1,500 a 7,535% de anidrido acético e temperaturas menores que 100°C. Utilizando-se temperaturas superiores a 105°C, a influência do teor de anidrido acético diminuiu e os menores valores para este parâmetro foram obtidos. Isto pode ter ocorrido devido à desnaturação das proteínas da farinha de arroz, promovendo a insolubilização das massas alimentícias.

V.3.2.3. Propriedades de Textura e de Viscosidade de Pasta

Através dos dados experimentais foram determinados os coeficientes de correlação (R^2), significância da falta de ajuste e teste F ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$) de cada

variável (Tabela V.6), conclui-se que somente a elasticidade e a viscosidade da pasta fria (VPF) podem ser utilizadas para estabelecer a tendência de variação da resposta em função das variáveis independentes na região estudada e para delimitar nova área de experimentação, mas não para predição.

Tabela V.6. Propriedades de textura e de viscosidade das massas alimentícias de farinha de arroz extrusadas e seus respectivos R^2 , falta de ajuste e teste F.

Ensaio	PROPRIEDADES							
	Textura				Viscosidade			
	Ades ¹ (N/m ²)	Elast ² (g/seg)	PV ³ RVU	VPQ ⁴ RVU	VPF ⁵ (RVU)	Rupt ⁶ (RVU)	Estab ⁷	Retrog ⁸
1	68,27	18,62	52,75	7,14	32,00	37,70	0,16	4,48
2	30,53	18,75	56,94	7,50	37,11	49,45	0,13	4,95
3	67,50	14,62	42,11	5,03	25,50	42,64	0,10	5,07
4	46,41	13,43	41,39	4,25	25,81	37,14	0,10	6,07
5	68,32	13,47	45,56	8,67	29,63	38,29	0,18	3,42
6	14,56	22,00	67,39	9,28	41,67	55,34	0,14	4,49
7	22,84	19,24	62,53	5,58	33,39	56,95	0,09	5,98
8	27,72	18,19	59,64	7,67	33,25	51,98	0,13	4,34
9	50,47	14,98	42,88	6,58	30,75	36,29	0,15	4,67
10	54,93	15,86	46,19	5,89	32,73	40,31	0,13	5,56
11	51,48	13,85	41,28	5,31	28,61	35,97	0,13	5,39
12	51,75	17,80	46,64	7,19	34,70	39,45	0,15	4,82
ANÁLISE DE VARIÂNCIA								
R^2	57,02	77,21	67,31	52,45	71,00	68,69	55,80	57,00
P^9 (Falta Ajuste)	0,001*	0,476	0,041	0,112	0,350	0,030*	0,136	0,153
Teste F ¹⁰	0,56	0,92	0,56	0,30	0,68	0,60	0,34	0,36

1) Ades= adesividade, 2) Elast= elasticidade, 3) PV= pico de viscosidade, 4) VPQ= viscosidade da pasta quente, 5) VPF= viscosidade da pasta fria, 6) Rupt= ruptura, 7) Estab= estabilidade, 8) Retrog= retrogradação. 9= p = significância, 10= Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . * significância de $p \leq 0,05$.

A elasticidade e a VPF apresentaram R^2 de 77 e 71%, falta de ajuste não significativo e Teste F de 0,92 e 0,68 vezes, respectivamente. Os modelos obtidos foram ajustados quando a retirada das variáveis não significativas não implicou em redução drástica do coeficiente de determinação (R^2).

De acordo com Tabela V.6, para o pico de viscosidade, viscosidade da pasta quente, adesividade, estabilidade, retrogradação e ruptura que apresentaram coeficiente de determinação baixo (<70%), falta de ajuste significativo e teste F menor que um, a discussão foi realizada através de comparação de médias pelo teste de Tukey (Tabela V.6).

O modelo de equação da elasticidade (Elast) está apresentado a seguir:

$$\text{Elast} = 15,622 + 0,099x_1 - 2,480x_2 + 1,045x_1^2 + 0,712x_2^2 - 0,399x_1x_2$$

Conforme a equação, foi verificado que somente a temperatura na sua forma linear no modelo afetou o parâmetro elasticidade, correlacionando-se negativamente com a resposta. Desta forma, quanto maior a temperatura de extrusão utilizada, menor será o valor de elasticidade das massas alimentícias sem glúten obtidas neste estudo.

De acordo com as Figura V.6.A, a elasticidade teve pouca influência da concentração de anidrido acético utilizada. Os maiores valores deste parâmetro foram obtidos utilizando temperaturas menores (84 a 90°C), enquanto que menores valores foram obtidos na região superior a temperatura de 105°C.

A

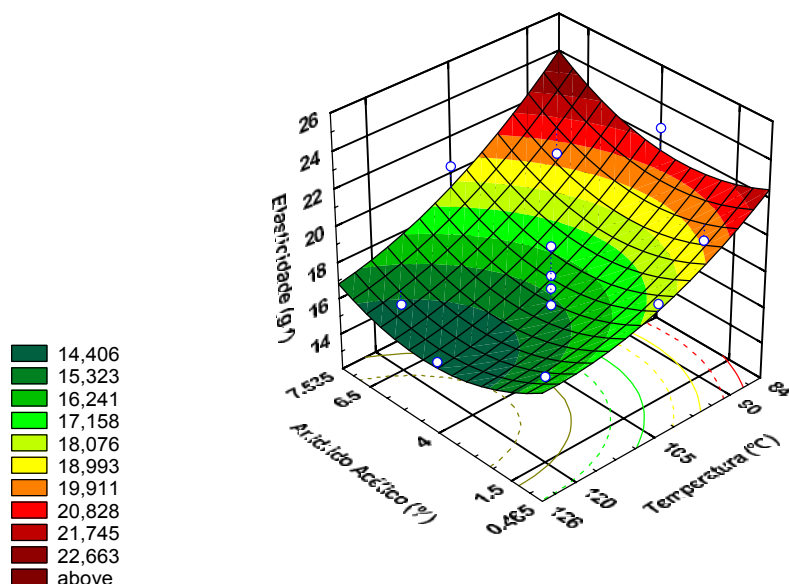


Figura V.6. Gráfico de superfície de resposta (A) do efeito das variáveis do processo sobre a elasticidade das massas alimentícias de arroz extrusadas.

Durante o resfriamento, as pastas de amido normalmente tendem à retrogradação implicando no aumento da viscosidade final (ASCHERI *et al.*, 2006). Conforme o modelo de equação reduzido da viscosidade da pasta fria (VPF) ou final, apresentada abaixo, esta resposta foi influenciada somente pela temperatura (termo linear), o qual apresentou correlação negativa com a VPF (Tabela V.5). A retirada da variável não significativa (x_1 , teor de anidrido acético linear) não prejudicou o valor de R^2 , pois a redução foi de 72,92 para 71,00%.

$$VPF = 31,698 - 4,355x_2 - 0,283x_1^2 + 0,881x_2^2 - 1,202x_1x_2$$

De acordo com o gráfico de superfície (Figura V.7.A), os valores de VPF diminuiriam com o aumento da temperatura. Os valores obtidos variaram de 25,50 a 41,67 RVU. O menor valor foi obtido no experimento 3 (120°C e 1,500% anidrido acético) e o maior foi no experimento 6 (84°C e 4% de anidrido acético).

A

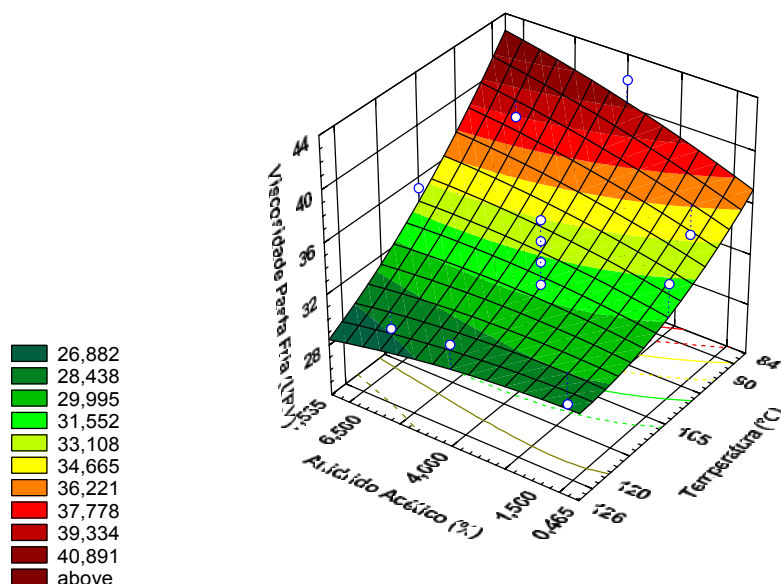


Figura V.7. Gráfico de superfície de resposta (A) do efeito das variáveis do processo sobre a viscosidade da pasta fria de massas alimentícias de arroz extrusadas e moídas.

Conforme o teste de Tukey (Tabela V.7), os valores de adesividade dos ensaios das massas alimentícias sem glúten cozidas diferiram significativamente entre si em nível de $p \leq 0,05$. Os menores valores desta resposta, que são desejáveis para a qualidade das massas alimentícias, foram obtidos nos ensaios 6, 7 e 8, com valores de $-14,56$; $-22,84$ e $-27,72 \text{ N/m}^2$, respectivamente. Estes ensaios não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si. No entanto, o ensaio que obteve o menor valor ($-14,56$) foi obtido sob condições de temperatura de extrusão de 84°C e farinha acetilada com $4,00\%$ de anidrido acético. Enquanto que o maiores valores foram obtidos nos ensaios 1 e 5, com valores de $-68,27$ e $68,32 \text{ N/m}^2$, respectivamente (Tabela V.6).

Wang (1999) analisou a adesividade utilizando texturômetro TA-XT2, probe retangular e massas alimentícias de farinha de ervilha cozidas, posicionadas lado a lado, até formar uma área de 5 cm de largura. A adesividade obtida foi de $112,5$ a $408,3 \text{ N/m}^2$.

Tabela V.7. Teste de Tukey para a adesividade e algumas propriedades de viscosidade das massas alimentícias sem glúten

Ensaio	PROPRIEDADES					
	Textura	Viscosidade				
	Adesividade (N/m ²)	PV ¹ (RVU)	VPQ ² (RVU)	Ruptura (RVU)	Estab ³	Retrog ⁴
1	-68,27±7,09 ^a	44,84±14,91 ^{ab}	7,14±1,25 ^{abcd}	37,70±13,87 ^{ab}	0,16±0,04 ^{ab}	4,48±0,28 ^{ab}
2	-30,53±4,88 ^{de}	56,95±2,18 ^{ab}	7,50±0,58 ^{abcd}	49,45±1,71 ^{ab}	0,13±0,01 ^{ab}	4,95±0,25 ^{ab}
3	-67,50±11,27 ^{ab}	47,67±1,86 ^{ab}	5,03±0,57 ^{cd}	42,64±0,79 ^{ab}	0,10±0,01 ^b	5,07±0,39 ^{ab}
4	-46,41±5,72 ^{cd}	41,39±5,00 ^b	4,25±1,04 ^d	37,14±5,07 ^{ab}	0,10±0,04 ^b	6,07±0,61 ^a
5	-68,32±13,10 ^a	46,96±6,18 ^{ab}	8,67±1,75 ^{ab}	38,30±6,04 ^{ab}	0,18±0,04 ^a	3,42±0,66 ^b
6	-14,56±3,78 ^e	64,62±2,15 ^a	9,28±0,29 ^a	55,34±2,67 ^{ab}	0,14±0,01 ^{ab}	4,49±0,06 ^{ab}
7	-22,84±11,07 ^e	62,53±14,40 ^{ab}	5,58±0,90 ^{bcd}	56,95±14,81 ^a	0,09±0,01 ^b	5,98±1,38 ^a
8	-27,72±1,79 ^e	56,64±5,48 ^{ab}	7,67±0,36 ^{abc}	51,98±0,51 ^{ab}	0,13±0,02 ^{ab}	4,34±0,18 ^{ab}
9	-50,47±10,70 ^{bc}	42,88±0,62 ^{ab}	6,58±0,00 ^{abcd}	36,30±0,62 ^{ab}	0,15±0,00 ^{ab}	4,67±0,30 ^{ab}
10	-54,93±7,26 ^{abc}	46,20±6,23 ^{ab}	5,89±0,42 ^{bcd}	40,31±5,87 ^{ab}	0,13±0,01 ^{ab}	5,56±0,27 ^{ab}
11	-51,48±4,98 ^{abc}	41,28±7,63 ^b	5,31±2,80 ^{bcd}	35,98±5,78 ^b	0,13±0,05 ^{ab}	5,39±2,10 ^{ab}
12	-51,75±7,90 ^{abc}	46,64±7,13 ^{ab}	7,19±0,61 ^{abcd}	39,45±7,09 ^{ab}	0,15±0,03 ^{ab}	4,82±0,35 ^{ab}

1) PV= pico de viscosidade, 2) VPQ= viscosidade da pasta quente, 3) Estab= estabilidade, 4) Retrog= retrogradação. *Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si (p≤0,05). **Média ± desvio padrão.

De modo geral, os valores de viscosidade dos ensaios das massas alimentícias moídas, segundo o teste de Tukey (Tabela V.6) diferiram significativamente entre si (p≤0,05).

Os menores valores de pico de viscosidade foram de 41,28 e 41,39 RVU, obtidos nos ensaios 11 (105°C e 4,0% de anidrido acético) e 4 (120°C e 6,5% de anidrido acético), os quais não diferiram significativamente. E o maior valor foi de 64,62 RVU, resultante das condições de temperatura de 84°C e 4% de anidrido acético. Conforme Ascheri *et al.* 2006, se durante o processamento por extrusão for utilizado condições mais severas, a estrutura cristalina do amido pode ser totalmente destruída de tal forma que o perfil de viscosidade do material amiláceo

pode revelar ausência de pico com baixa viscosidade. Em condições brandas, o material amiláceo poderá conservar parte da integridade dos grânulos de amido, observando-se no perfil de viscosidade, valores relativamente altos de pico de viscosidade.

A viscosidade da pasta quente (VPQ) apresentou valor médio de 66,67 RVU. O maior valor foi de 9,28 RVU (Tabela V.6), obtido sob condições de baixa temperatura (84°C) e teor intermediário de anidrido acético (4%). Um alto valor deste parâmetro, geralmente representa que esta massa alimentícia possui baixa perda de sólidos na água de cozimento e qualidade sensorial superior (JIN *et al.*, 1994 apud BHATTACHRYA *et al.*, 1999).

De acordo com a Tabela V.6, a ruptura ou o colapso do grânulo de amido obteve valores que diferiram significativamente, e variaram de 35,98 RVU (4,0% de anidrido acético e 105°C) a 56,95 RVU (7,53% anidrido acético e 105°C).

Os valores de estabilidade, apresentada na Tabela V.6, variaram de 0,09 a 0,18. O maior valor foi obtido em condições de 126°C e 4,00% de anidrido acético.

Enquanto que os valores de retrogradação variaram de 3,42 a 6,07. O menor valor foi obtido no ensaio 5, resultante da combinação de temperatura de 126°C e 4% de anidrido acético. E os maiores valores foram resultantes da combinação de temperatura de extrusão de 120°C e 6,500% de anidrido acético (ensaio 4) ou temperatura de extrusão de 105°C e 7,535% de anidrido acético.

V.4. CONCLUSÕES

- A farinha de arroz acetilada possui potencial para ser utilizada no preparo de massas alimentícias. Sua adição afetou as propriedades tecnológicas das pastas alimentícias sem glúten produzidas através de extrusão termoplástica,

especialmente na diminuição da adesividade, um dos principais problemas encontrados no preparo de massas alimentícias sem glúten.

- Ambas as variáveis, anidrido acético e temperatura aumentaram a perda de sólidos durante o cozimento, efeito indesejável nas massas alimentícias. Mesmo assim, os valores obtidos em todos ensaios estão dentro das especificações exigidas pelo padrão de qualidade brasileiro, que é de <10%. A maior percentagem de perda de sólidos ocorreu no ensaio utilizando 6,50% de anidrido acético utilizado para acetilação da farinha de arroz e 120°C de temperatura de extrusão, com perda de sólidos de 8,89%.
- As variáveis anidrido acético e temperatura de extrusão apresentaram efeito inverso em algumas respostas, uma vez que a primeira adiciona características hidrofóbicas e a segunda, hidrofílicas. As propriedades que sofreram esse efeito foram o ISA e o tempo de cozimento.
- A amostra que apresentou melhores resultados nas propriedades físicas e tecnológicas foi a obtida no ensaio contendo 10% de farinha de arroz acetilada com 4,00% de anidrido acético e processado a 84°C de temperatura de extrusão. Este tratamento apresentou os maiores valores de luminosidade (61,84), aumento de peso (136,53%), aumento de volume (128,970%) e viscosidade da pasta quente (9,28 RVU) e os menores valores de perdas de sólidos (3,64%) e de adesividade (14,559N/m²). O tempo de cozimento foi de 3,40 min.

V.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – **Approved Methods of the AACC**. 10^a ed. Saint Paul, v.1-2, 2000.

ANDERSON, R.A.; CONWAY, H.F.; PFEIFER, V.F.; GRIFFIN Jr, E.L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, v.14, n.1, p.44-11, 1969.

- ASCHERI, D.P.R.; ANDRADE, C.T.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Obtenção de farinhas mistas pré-gelatinizadas a partir de arroz e bagaço de jabuticada: efeito das variáveis de extrusão nas propriedades de pasta. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.24, n.1, p.115-144, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 299p.
- BATEY, I.L.; CURTIN, B.M.; MOORE, S.S. Optimization of rapid-visco analyser test conditions for predicting Asian noodle quality. **Cereal Chemistry**, v.74, n.4, p.497-501, 1997.
- BETA, T.; CORKE, H. Noodle quality as related to sorghum starch properties. **Cereal Chemistry**, v.78, n.4, p.417-420, 2001.
- BHATTACHARYA, M.; ZEE, S.Y.; CORKE, H. Physicochemical properties related to quality of rice noodles. **Cereal Chemistry**, v.76, n.6, p.861-867, 1999.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experiments: An introduction to design, data analysis, building**. John Wiley and Sons, New York, 1978.
- BOX, G.E.P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. **University of Wisconsin Technical Report**, n.9, 1973.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Ministério da Saúde. Resolução CNNPA n. 12 de 24 de julho de 1978. Normas Técnicas Especiais para Alimentos e Bebidas. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_cereais.htm. Acesso em: 29/04/2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC N° 93, de 31 de outubro de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de massa alimentícia. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 11 de novembro de 2000. Seção 1, pt.1.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332, 2003.
- CHEN, Z. **Physicochemical properties of sweet potato starches and their application in noodle products**. Wageningen/Netherlands: Wageningen University, , 2003. 145p. Thesis in Food Chemistry - Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, 2003.
- CIACCO, C.F.; CHANG, Y.K. **Massas: tecnologia e qualidade**. Ed. Unicamp, 1986, 127p.

- COLLADO, L.S.; CORKE, H. Properties of starch noodles as affected by sweetpotato genotype. **Cereal Chemistry**, v.74, n.2, p.182-187, 1997.
- DUTCOSKY, S.D.; FUGMANN, H.A.J.; WASZCZYNSKYJ, N. Desenvolvimento de tecnologia para fabricação de massas alimentícias isenta de glúten, tipo espaguete pré-cozido. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.14, n.1, p.111-130, 1996.
- EL-DASH, A. A. Molecular structure of glúten and viscoelastic properties of dough: a new concept. **Proceedings of the First Brazilian Congress Proteins**. Ed. Unicamp, 1990, p.513-530.
- EL-DASH, A. 1981. Application and control of termoplastic extrusion of cereal for food and industrial uses. In: **Cereals: a Renewable Resource: Theory and Practice**, POMMERANZ, Y. e MUNCH, L (eds.). Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, p.165-216.
- FAO - ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 15 de dezembro de 2007.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA (2007). Food starch modified. Code of Federal Regulation, Título 21, Sec.172.892. Disponível em: www.accessdata.fda.gov. Acesso em: 05/12/2007.
- HUMMEL, C. **Macaroni products**. London: Food Trade Press, 1966. 287p.
- LICETTI, A.E.D. **Efeito da temperatura de extrusão e do teor de proteína da farinha de soja desengordurada na qualidade do macarrão instantâneo de arroz**. Campinas: UNICAMP, 1993. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – FEA/UNICAMP, 1993.
- MERCIER, C.; FEILLET, P. Modification of carbohydrates components by extrusion-cooking of cereal products. **Cereal Chemistry**, v.52, n.3, p.283, 1975.
- NABESHIMA, E.H.; HASHIMOTO, J.M.; EL-DASH, A.A. Efeito da adição de emulsificantes em massas alimentícias sem glúten produzidas com extrusora termoplástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.21, n.2, p.223-238, 2003.
- NEWPORT CIENTIFIC. Operation manual for series 3: **Rapid visco analyser using Thermocline for Windows**. Warriewood, Austrália, 19995. 92p. (catálogo).
- SHOGRAN, R.L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amilose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v.29, n.1, p.57-62, 1996.

- SMEWING, J. Analysing the texture of pasta for quality control. **Cereal Foods World**, v.42, p.8-12, 1997.
- SAS Institute Inc. **SAS/STAT user's guide**: statistics versão 6.4. Ed. Cary, 1993.
- STABLE MICRO SYSTEMS. User Manual. **Texture Analyser modelo TA-XT2i**, Godalming, version 6.10 e 7.10, agosto de 1997, 87p.
- STATISTICA 5.0 for Windows. **StatSoft**, Inc. Tulsa, OK, USA, 1995.
- TORRES, R. L.; GONZÁLEZ, R. J.; SÁNCHEZ, H. D.; OSELLA, C. A., TORRE, M. A. G. de la. Comportamiento de variedades de arroz en la elaboración de pan sin gluten. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.49, n.2, p.162-165, 1999.
- TSAO, T.; BEETNER, G.; LORENZ, K.; FREY, A. Extrusion processing of instant rice spaghetti. **Lebensmittel Wiss. und Technology**, v. 9, 96-98, 1976.
- WANG, N.; BHIRD, P.R.; SOSULSKI, F.W.; TYLER, R.T. Pasta-like product from pea flour by twin-screw extrusion. **Journal of Food Science**, v.64, n.4, p.671-678, 1999.
- WASZCZYNSKYJ, N.; RAO, C.S.; DA SILVA, R.S.F. Extraction of proteins from wheat bran: application of carbohydrases. **Cereal Chemistry**, v.58, n.4, p.264-266, 1981.
- WURZBURG, O.B. Cross-linked starches. In: **Modified Starches: Properties and uses**. WURZBURG, O.B. (ed.). CRC Press: Boca Raton, p. 41-54, ch.3, 1986.

CAPÍTULO VI

EFEITO DA FARINHA DE ARROZ FOSFATADA NAS PROPRIEDADES DE MASSA ALIMENTÍCIA INSTANTÂNEA SEM GLÚTEN OBTIDA PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Effect of phosphated rice flour addition on the properties of gluten free instant pasta obtained by extrusion process

RESUMO

Neste estudo as massas alimentícias foram preparadas com farinha de arroz utilizando extrusor termoplástico de rosca simples. Utilizando Metodologia de Superfície de Resposta foi testada a influência da adição de farinha modificada com diferentes teores de oxicleto de fósforo (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100%) e temperaturas de extrusão de 84, 90, 105, 120 e 126°C, e avaliadas quanto às propriedades físicas, funcionais e tecnológicas do produto final. A temperatura de extrusão afetou principalmente o índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e propriedades de viscosidade. Enquanto que o teor de farinha modificada com oxicleto de fósforo teve maior influência na diminuição da elasticidade e na viscosidade da pasta fria. A combinação dessas variáveis, nas condições utilizadas, apresentou efeito na diminuição do IAA e do peso da massa cozida. O tempo de cozimento das massas não ultrapassou o valor de 5,30 minutos.

Palavras-chave: Farinha de arroz fosfatada, massa alimentícia instantânea sem glúten, extrusão termoplástica.

ABSTRACT

In this study was prepared rice noodle using single screw thermoplastic extruder. Using Response Surface Metodology was tested the influence of addition the rice

flour modified with phosphorus oxychloride (0.018; 0.030; 0.059; 0.088 and 0.100g/100g farinha) and extrusion temperature of 84, 90, 105, 120 and 126°C. It was evaluated physical, functional and technological properties. The extrusion temperature affected mainly the water absorption index (WAI), water solubility index (WSI) and viscosity properties. The rice flour modified with phosphorus oxychloride had higher influence in the reduction of the elasticity and of the cold viscosity paste. The combination of the variables, in the used conditions, presented effect in the reduction in the WAI and of the weight cooked pasta. The cooking time, not exceeded the value of 5.30 minutes.

Key-words: Phosphated rice flour, gluten free instant pasta, thermoplastic extrusion.

VI.1. INTRODUÇÃO

A popularidade das massas alimentícias deve-se à facilidade e rapidez de preparo, e ao fato das massas secas poderem ser armazenadas por longos períodos sem causar deterioração (MATSUO, 1992). Além disso, podemos destacar o custo relativamente baixo, o valor nutricional, a difusão de tecnologia, a possibilidade de serem enriquecidos e a diversidade de formatos, tamanhos e sabores (CUBADDA, 1988).

Diversos pesquisadores (TAHA *et al.*, 1992a; TAHA *et al.*, 1992b; MESTRES *et al.*, 1993; KIM & WIESENBERN, 1996) têm-se dedicado ao estudo de fontes alternativas para produção de massas alimentícias devido à doença celíaca e a fatores econômicos. No entanto, estes estudos têm mostrado que as massas alimentícias sem glúten apresentam alguns efeitos indesejáveis, como a perda por quebra, alto teor de perda de sólidos durante o cozimento, textura indesejável e alta adesividade. Para evitar estes problemas, têm sido testados

vários tipos de ingredientes, tais como a albumina de ovo, os emulsificantes, as gomas, os sais, etc.

El-Dash (1991), propôs uma hipótese complementar da formação do glúten, sobre a importância das ligações primárias na estrutura. De acordo com esta teoria, torna-se possível produzir massas alimentícias e pães com propriedades semelhantes ao produto convencional, utilizando qualquer fonte amilácea para substituir a rede de glúten, desde que esta estrutura seja fortalecida por ligações químicas. Os recursos para aumentar o número de ligações secundárias (ligações de hidrogênio) seria a utilização de amido pré-gelatinizado e de ligações primárias (covalentes ou iônicas) através de amidos modificados.

Uma das modificações químicas que vêm sendo bastante estudada é o intercruzamento. Estudos realizados por Lii & Chang (1981), Kim e Wiesenborn (1996), Collado & Corke (1997), reforçam que este tipo de modificação seria uma alternativa importante para substituição do glúten. Estes pesquisadores observaram que o amido ideal para produção de massas alimentícias, deve apresentar perfil viscoamilográfico do tipo C, caracterizado pela ausência de picos, e de viscosidade estável ao aquecimento e ao cisalhamento. Além disso, possui capacidade de intumescimento restrito, comportamento semelhante ao amido quimicamente modificado através de ligações cruzadas, que exibe reduzido intumescimento e solubilização.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de farinhas de arroz fosfatadas na produção de massas alimentícias sem glúten, utilizando extrusor termoplástico nas propriedades físicas, funcionais e tecnológicas do produto final.

VI.2. MATERIAL E MÉTODOS

VI.2.1. MATERIAL

O arroz (*Oriza sativa* L. var. *Agulha*) foi fornecido pela cerealista Coradine Ltda. (Porto Alegre-RS), foi moído em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), com tamanho de partículas inferior a 250 microns. As farinhas de arroz fosfatadas nas concentrações de 0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100g de oxicleto de fósforo/100g farinha de arroz, foram obtidas como descrito no capítulo IV.

VI.2.2. MÉTODOS

VI.2.2.1. Produção das pastas alimentícias através de processo de extrusão termoplástica

As massas alimentícias foram preparadas de acordo com o Figura VI.1. Primeiramente foi feita a mistura de 100g de farinha de arroz fosfatada com concentrações de oxicleto de fósforo (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100g de oxicleto de fósforo/100g farinha de arroz), 900g farinha de arroz nativa e 5g de emulsificante estearoil lactil lactato de sódio (Esterlac®).

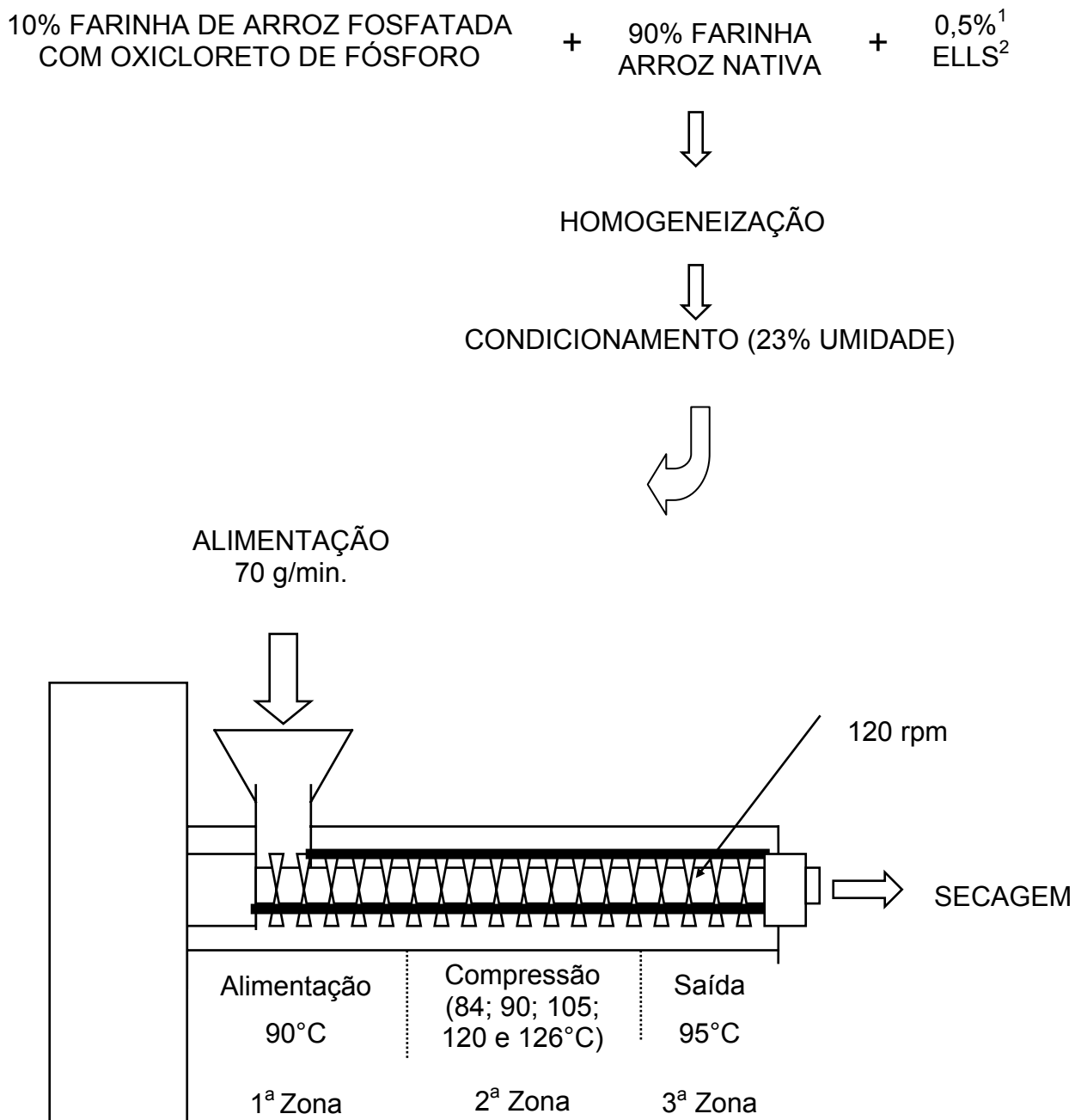


Figura VI.1- Produção de massas alimentícias através de porcesso de extrusão termoplástica. 1) % em relação à formulação total; 2) ELLS= estearoil lactil lactato de sódio.

Após a homogeneização, cada formulação, foi condicionada para obter 23% de umidade final, embalada em sacos de polietileno e armazenada a 10°C/12h. Em seguida, processada em extrusor de laboratório Brabender de rosca única. As condições experimentais utilizadas foram: taxa de compressão de 3:1, rotação do parafuso de 120 rpm, matriz com 5 orifícios de 0,5x2mm de abertura (Lxh) (talharim), e taxa de alimentação de 70 g/min, temperaturas de 90°C na 1ª zona e 95°C na 3ª zona, sendo que a 2ª zona variou de acordo com o delineamento experimental (Tabela VI.1).

As pastas alimentícias instantâneas obtidas foram secas em estufa com circulação de ar, a 50°C, até teor de umidade inferior a 12%. A seguir, foram acondicionados em sacos plásticos e armazenados à temperatura ambiente.

VI.2.2.5.1. Delineamento experimental

O delineamento estatístico utilizado foi do tipo central composto central rotacional (DCCR) de 2ª ordem (BOX *et al.*, 1978). As variáveis independentes estudadas foram: % de oxicleto de fósforo empregado na fosfatação da farinha (0,018; 0,030; 0,059; 0,088 e 0,100%) e temperatura 2ª zona do extrusor (84; 90; 105; 120 e 126°C), sendo realizados quatro ensaios nos pontos -1 e +1, 4 ensaios nos pontos axiais ($\alpha = \pm 1,414$) e quatro repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios (Tabela VI.1).

Tabela VI.1. Delineamento estatístico central composto rotacional 2²

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis reais	
	X ₁	X ₂	Oxicloreto Fósforo (g/100g) ^a	Temperatura Extrusão (°C) ^b
1	-1	-1	0,030	90
2	1	-1	0,088	90
3	-1	1	0,030	120
4	1	1	0,088	120
5	0	1,414	0,059	126
6	0	- 1,414	0,059	84
7	1,414	0	0,100	105
8	- 1,414	0	0,018	105
9	0	0	0,059	105
10	0	0	0,059	105
11	0	0	0,059	105
12	0	0	0,059	105

^a Teor de oxicloreto de fósforo utilizado para fosfatação da farinha de arroz.

^b Temperatura na 2^a zona do extrusor.

VI.2.2.2. Propriedades das massas alimentícias

VI.2.2.2.1. Cor

Foi utilizado espectrofotômetro modelo Color Quest II da marca Hunter Lab, calibrado com padrões C6999 (branco) e C 6999G (cinza) ambos de março de 1996, segundo Hunter Associates Laboratory, Reston, VA, USA. O modo de calibração foi o de reflectância especular incluída (RSIN), que não considera o brilho da amostra, o sistema de leitura foi o Hunter Lab (*L*, *a*, *b*) com iluminante D65 e ângulo de observação de 10 graus. As amostras (feixes de massas) foram colocadas na porta de leitura, espalhadas de forma a não permitirem a passagem de luz e mudando de posição a cada repetição (triplicata).

VI.2.2.2.2. Índice de absorção de água (IAA) e o índice solubilidade em água (ISA)

Para análise do IAA e ISA as pastas alimentícias foram moídas em moinho de rolos Brabender (modelo Quadrumat Senior), para obtenção de granulometria inferior a 60 mesh. Amostras de 2,5 g de farinha de pasta alimentícia foram suspensas em 30mL de água, em tubos de centrífuga de 50 mL de peso conhecido. Em seguida foram agitados intermitentemente por 30 minutos e centrifugados a 2.500 G por 10 minutos. O sobrenadante líquido foi transferido para placa de Petri previamente pesada e levado à estufa a 105°C até peso constante, enquanto que o gel foi diretamente pesado. O IAA foi obtido pela divisão de peso do gel pelo peso da amostra moída (g gel/g mat. seca). O ISA foi calculado pela divisão do peso dos sólidos secos recuperados por evaporação, pelo peso da amostra (%) (ANDERSON *et al.*, 1969).

VI.2.2.2.3. Propriedades de pasta

As massas alimentícias instantâneas foram moídas e a análise seguiu o mesmo procedimento descrito no item III.2.2.5, com algumas modificações conforme BATEY *et al.*, 1997. Usou-se 4,0 g de amostra e o programa de aquecimento e resfriamento seguiu os parâmetros apresentados na Tabela VI.2.

Tabela VI.2. Programação do RVA utilizada nas análises de propriedade de pasta

TEMPO (hora: min: seg)	TIPO (temperatura/velocidade)	VALOR (°C ou rpm)
00:00:00	Temperatura	60
00:00:00	Velocidade	960
00:00:10	Velocidade	160
00:02:00	Temperatura	60
00:08:00	Temperatura	95
00:12:00	Temperatura	95
00:00:00	Temperatura	50
Final do Teste: 00:20:00		

As características avaliadas foram:

- Temperatura inicial: 50°C/1 min;
- Aquecimento: até 95°C a uma velocidade de 6°C/min, durante 7,5 min;
- Retenção a 95°C/5 min;
- Resfriamento até 50°C durante 7,5 min;
- Retenção a 50°C/1 min.

Foram determinados os seguintes parâmetros:

- Pico de viscosidade (PV): viscosidade máxima atingida durante a fase de aquecimento, expressa em unidades de medida viscoamilográfica fornecida pelo Rapid Visco Analyser (RVU);
- Viscosidade ao final do tempo de retenção a 95°C ou viscosidade da pasta quente (VPQ), expressa em RVU;
- Viscosidade ao final do tempo de retenção a 50°C ou viscosidade da pasta fria (VPF): valor de viscosidade obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°, expressa em RVU;
- Ruptura: obtida pela diferença entre PV e VPQ;
- Retrogradação: obtida pela proporção entre VPF/VPQ, calculado de acordo com Collado & Corke, 1997;
- Estabilidade: obtida pela proporção entre VPQ/PV (COLLADO & CORKE, 1997).

VI.2.2.3 Propriedades cozimento das pastas alimentícias

O teste de cozimento foi realizado de acordo com metodologia da AACC 66-50 (2000). As pastas (10g) foram cortadas (5cm) e cozidas em 140mL de água destilada fervente, e em intervalos de 30 seg foram removidos pedaços de massa e verificada visualmente a mudança do centro das pastas, de opaco para

translúcido, para determinação do tempo ótimo de cozimento. A perda de sólidos foi medida através da evaporação de 25mL da água de cozimento em estufa a 105°C e expressa como a porcentagem de sólidos perdidos durante o cozimento. O aumento de peso foi calculado pela diferença de peso antes e após a cocção da pasta. O aumento de volume foi obtido pela razão entre o volume de hexano deslocado pela massa alimentícia crua (10g) e cozida, determinados em proveta de 100mL contendo 50mL de hexano. Os valores foram expressos em porcentagem.

VI.2.2.4 Análise do perfil de textura das pastas alimentícias (adesividade e elasticidade)

Para obtenção dos dados de adesividade e elasticidade foi utilizado o analisador de textura (TA.XT2, Stable Micro Systems, Godalming, UK), empregando-se o software Texture Expert for Windows versão 1.19, de acordo com o sugerido pelo manual de operação do texturômetro TA.XT2, versão 6.10 e 7.10 (Stable Micro Systems, 1997). Para avaliação da adesividade a massa (segmento de 5 cm) foi cozida até o tempo ótimo e após 15 minutos de resfriamento, dois fios da pasta alimentícia foram colocados juntos e em paralelo sobre prato de metal plano, presos nas laterais por fitas adesivas e submetidos à compressão, empregando probe cilíndrico de 35 mm (p/35), nas seguintes condições:

- Medida em Força em Compressão;
- Velocidade de pré-teste, teste e pós-teste de 2,0 mm/s;
- Taxa de compressão de 75%;
- Força de contato de 10,0 g.

Os resultados foram obtidos através do gráfico de força e área sendo a adesividade interpretada como a área negativa sob o gráfico (eixo x), dado como N/m^2 .

Para a elasticidade foi empregado probe com formato de garras para tensão das massas (A/SPR). A massa (segmento de 25 cm) foi cozida até o tempo ótimo e após 15 minutos de resfriamento, os segmentos da massa alimentícia foram presos individualmente nas garras superior e inferior do probe, com pelo menos duas voltas no mesmo e preso por fitas adesivas a fim de que o fio não se soltasse. As condições do teste foram:

- Medida em força em tensão;
- Velocidade de pré-teste e teste de 3,0 mm/s;
- Velocidade de pós-teste de 5,0 mm/s;
- Distância de 100mm;
- Força de contato de 5,0 g.

Os resultados foram obtidos através do gráfico de força e tempo (gramas/segundo). A força máxima requerida para romper o fio da massa, indicando a resistência à quebra (SMEWING, 1997) ou tensão, foi registrado como elasticidade.

Em ambos os testes foram realizados 10 leituras, para cada amostra.

VI.2.2.5. Análise estatística

Para análise dos resultados utilizou-se o programa Statistica 5.0 (Statistica for Windows, 1995), onde a média de cada resposta foi tratada através de análise de regressão múltipla da Metodologia de Superfície de Resposta para obtenção de modelo matemático de segunda ordem contendo termos lineares e quadráticos e a interação entre as duas variáveis independentes. Os modelos foram ajustados

quando a retirada das variáveis não significativas não implicou em redução drástica do coeficiente de determinação (R^2).

A análise de variância (Teste F) foi aplicada para avaliar a confiabilidade do modelo gerado. A significância da regressão e a falta de ajuste foram observadas de acordo com o Teste F e o coeficiente de determinação (R^2), que é a proporção da variação da resposta atribuída ao modelo (BARROS NETO *et al.*, 1996). De acordo com Box & Wetz (1973), para que o modelo seja considerado preditivo deve-se realizar a análise de variância, onde o teste F a 95% de confiança deve possuir um $F_{calculado}$ de no mínimo quatro vezes maior que o $F_{tabelado}$. O coeficiente de determinação (R^2), quanto maior o seu valor (próximo de 100%), melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais observados. E por último, deve-se verificar a significância da falta de ajuste, que não deve ser significativa.

Para as respostas que não geraram modelo preditivo e nem de tendência, os resultados foram discutidos através de comparação de médias analisadas pelo teste de Tukey (SAS, 1993).

VI.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.3.1. Propriedades das farinhas fosfatadas

De acordo com o Capítulo IV, as farinhas fosfatadas obtiveram porcentagens de fósforo variando de 0,0094 a 0,0474g/100g de farinha, estes valores obedecem ao limite máximo permitido em alimentos pela Food and Drug Administration (FDA, 2007) e pela legislação brasileira, que segue o Codex Alimentarius (FAO, 2007), que é de no máximo 0,1%.

VI.3.2. Propriedades das massas alimentícias

VI.3.2.1. Índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e cor (valor L , a , b e ΔE)

A partir dos dados experimentais do IAA, do ISA e dos parâmetros de cor foram obtidos os coeficientes de determinação, a significância da falta de ajuste e o teste F (F_c/F_t) (Tabela VI.3).

A análise de variância realizada neste estudo indicou que os modelos das respostas IAA e ISA podem ser utilizados somente para estabelecer a tendência de variação da resposta em função das variáveis independentes na região estudada e para delimitar nova área de experimentação, mas não para prever valores exatos. Pois o IAA e o ISA apresentaram coeficiente de determinação entre 74 e 70% e falta de ajuste não significativa, apesar do valor do Teste F ter sido pequeno 0,79 e 0,64 vezes, respectivamente. Nos casos do ISA, a falta de ajuste foi significativa, no entanto o quadrado médio do erro experimental apresentou valores extremamente baixos e neste caso, de acordo Waszczynskyj *et al.* (1981), devem ser considerados irrelevantes os testes de significância para falta de ajuste. Enquanto que as respostas cor L , a e b , apresentaram coeficiente de determinação baixo (<70%), falta de ajuste significativo e no teste F, o valor de $F_{calculado}/F_{tabelado}$ foi menor que 1; nestes casos os resultados foram discutidos com base na comparação de médias através do teste de Tukey, com a finalidade de analisar os processos de forma separada e independente.

Tabela VI.3. Índice de absorção de água, índice de solubilidade em água e cor das massas alimentícias e seus respectivos R^2 , falta de ajuste e teste F

Ensaio	Propriedades					
	IAA ¹ (g gel/g matéria seca)	ISA ² (%)	L^3	a^4	b^5	ΔE^6
1	5,47	4,6	61,06	0,83	18,69	14,23
2	6,99	3,61	60,72	0,37	16,95	12,4
3	5,96	4,69	57,08	0,04	15,13	10,24
4	5,55	5,14	55,45	1,78	17,66	13,28
5	5,37	5,18	58,36	1,24	18,28	13,56
6	6,78	3,85	60,34	-0,24	16,05	11,36
7	5,62	6,53	57,39	-0,55	15,19	10,22
8	6,34	5,03	55,9	-0,16	16,5	11,71
9	5,78	5,3	58,45	-0,23	15,72	10,77
10	5,76	5,31	58,41	-0,57	14,27	9,29
11	5,63	6,133	53,21	-0,21	15,16	11,24
12	5,32	5,32	58,37	0,16	15,59	10,65
ANÁLISE DE VARIÂNCIA						
R^2 (%)	74,27	70,22	51,17	67,78	64,56	61,43
p (Falta Ajuste)	0,1042	0,1732	0,7690	0,1443	0,1168	0,1606
Teste F	0,79	0,64	0,29	1,26	0,50	0,43

1) IAA= índice de absorção de água, 2) ISA= índice de solubilidade em água, 3) L= coeficiente luminosidade, 4) a e 5) b = são coordenadas de cromaticidade e 6) ΔE = diferença de cor; R^2 = coeficiente de determinação, p = significância da falta de ajuste, Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} .

O modelo de equação do índice de absorção de água (IAA) mostrado a seguir indica que as variáveis significativas foram temperatura de extrusão linear (x_1) e a interação x_1x_2 (teor de oxicleto de fósforo utilizado para fosfatação e temperatura de extrusão). Ambas as variáveis significativas correlacionaram negativamente com a resposta, ou seja, quanto maior os níveis destas variáveis, menor será o valor de IAA.

$$IAA = 5,623 + 0,011x_1 - 0,368x_2 + 0,170x_1^2 + 0,218x_2^2 - 0,482x_1x_2$$

De acordo com a Figura VI.3.A, o maior IAA foi obtido nas condições de maior teor de oxicleto de fósforo e menor temperatura ou o inverso destas duas condições. Enquanto que os menores valores ocorreram nas condições de alta temperatura e alto teor de oxicleto de fósforo. A interação entre estas duas variáveis resultou neste comportamento, onde possivelmente os grupos hidrofílicos liberados através da utilização de maiores temperaturas de extrusão, foram bloqueados pela presença de grupos ligações intercruzadas, pois conforme Wurzburg (1986), este tipo de amido modificado possui como característica principal o inchamento do grânulo restrito durante processos de aquecimento.

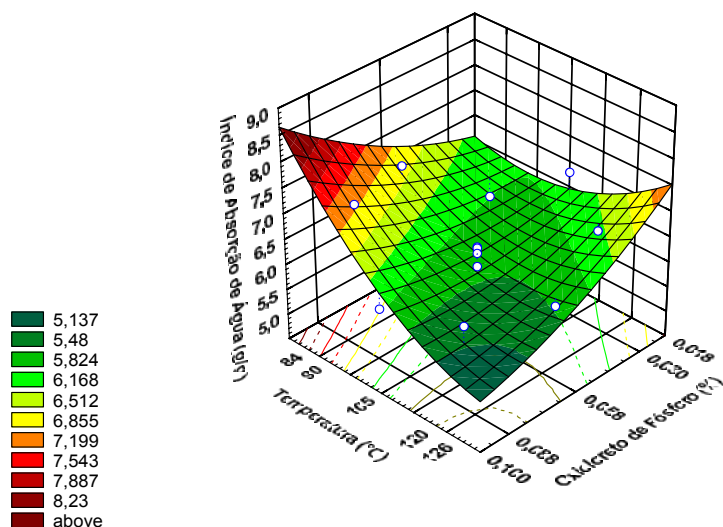
Conforme o modelo de equação do índice de solubilidade em água (ISA) apresentado a seguir, verifica-se que somente a variável temperatura de extrusão quadrática (x_2^2) foi significativa ($p \leq 0,05$). A variável significativa correlacionou-se negativamente com a resposta.

$$ISA = 5,516 + 0,198x_1 + 0,438x_2 - 0,027x_1^2 - 0,660x_2^2 + 0,360x_1x_2$$

Nas condições utilizadas no estudo (Figura VI.3.B), os menores valores de ISA foram obtidos na região de temperaturas menores que 90°C e superiores a 120°C e adição de 10% de farinha de arroz modificada com teores de oxicleto de fósforo próximos a 0,018 a 0,030%. Enquanto que na região de temperaturas de extrusão de 90 a 120°C, o efeito do teor de oxicleto de fósforo foi quase insignificante, obtendo os maiores valores de ISA.

Altos valores de ISA estão relacionados a condições mais drásticas de processos, promovendo a solubilização ou até mesmo a destruição dos componentes (OLKKU *et al.*, 1984).

A



B

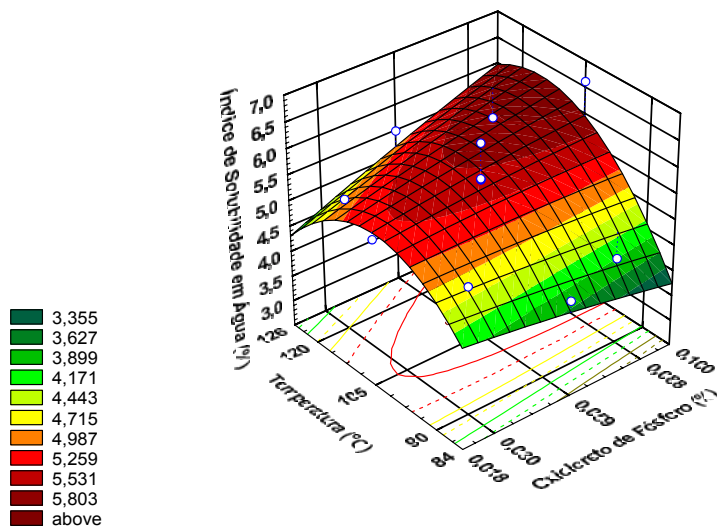


Figura VI.3. Efeito do teor de oxifosfato de fósforo e temperatura de extrusão sobre o índice de absorção de água (A) e de solubilidade em água (B) das massas alimentícias de arroz extrusadas.

A formação de cor durante o processo de extrusão está diretamente relacionada com a composição da formulação e com o grau de tratamento térmico (LINKO *et al.*, 1981). Condições severas resultam em produtos mais escuros, com valores de *L* menores e aumentos nos valores das coordenadas *a* e *b* (BADRIE & MELLOWES, 1991).

De acordo com o teste de Tukey (Tabela VI.4), os valores de luminosidade diferiram significativamente entre os ensaios e apresentaram valores de 53,21 a 61,06. Produtos mais escuros ou com menor valor *L* foram obtidos em condições medianas de temperatura de extrusão (105°C) e adição de 10% de farinha de arroz fosfatada com teor de oxicleto de fósforo de 0,059%. E produtos mais claros, resultaram da combinação de temperatura de extrusão de 90°C e 0,03 ou 0,088% de oxicleto de fósforo.

Tabela VI.4. Teste de Tukey das propriedades de cor das massas alimentícias

Ensaio	Propriedades de Cor			
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
1	61,06±0,97 ^a	0,83±0,11 ^c	18,69±0,22 ^a	14,23±0,44 ^a
2	60,72±0,79 ^a	0,37±0,09 ^d	16,95±0,09 ^c	12,4±0,11 ^c
3	57,08±0,21 ^{cde}	0,04±0,01 ^e	15,13±0,06 ^g	10,24±0,05 ^e
4	55,45±0,20 ^e	1,78±0,19 ^a	17,66±0,18 ^b	13,28±0,16 ^b
5	58,36±0,96 ^c	1,24±0,23 ^b	18,28±0,15 ^a	13,56±0,21 ^{a,b}
6	60,34±0,71 ^{ab}	-0,24±0,06 ^e	16,05±0,17 ^{de}	11,36±0,02 ^d
7	57,39±0,62 ^{dc}	-0,55±0,04 ^f	15,19±0,18 ^{fg}	10,22±0,21 ^e
8	55,9±0,49 ^{de}	-0,16±0,06 ^e	16,5±0,36 ^{cd}	11,71±0,08 ^{c,d}
9	58,45±0,44 ^{bc}	-0,23±0,03 ^e	15,72±0,18 ^{ef}	10,77±0,15 ^{d,e}
10	58,41±0,38 ^{bc}	-0,57±0,04 ^f	14,27±0,10 ^h	9,29±0,08 ^f
11	53,21±1,00 ^f	-0,21±0,04 ^e	15,16±0,18 ^g	11,24±0,58 ^d
12	58,37±0,34 ^c	-0,16±0,05 ^e	15,59±0,36 ^{efg}	10,65±0,36 ^{d,e}

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si (p≤0,05).** Média ± desvio padrão.

Conforme a Tabela VI.4, o valor *a* que mede a intensidade das cores vermelhas (valores positivos) e verdes (valores negativos), apresentaram resultados -0,57 a 1,78. Tons ligeiramente avermelhados foram obtidos no ensaio contendo a combinação 120°C de temperatura de extrusão e de 0,088% de oxicleto de fósforo. Enquanto que produtos com tons leves de verdes foram obtidos nos ensaios extrusados a 105°C contendo 0,059% ou 0,100% de oxicleto de fósforo.

A intensidade da cor amarela, avaliada através de valores positivos da cor *b*, variou de 14,27 (0,059% de oxicleto de fósforo e 105°C de temperatura de extrusão) a 18,69 (0,030% de oxicleto de fósforo e 90°C de temperatura de extrusão), cujos valores diferiram significativamente entre os ensaios (Tabela VI.3). Conforme HUANG *et al.* (2001) os produtos à base de farinha sem glúten são menos aceitáveis devido à coloração mais pálida. Para a obtenção de massa alimentícia sem glúten com coloração amarela brilhante, semelhante a da massa de trigo durum, alguns pesquisadores utilizaram corante na formulação, tais como o urucum (DUTCOSKY *et al.*, 1996) e o beta-caroteno (ORMENESE, 2002).

A diferença de cor (ΔE), que reflete a influência das variáveis, variou entre 9,29 a 14,23, como na análise anterior, essa variação foi representada pelos mesmos ensaios, 10 e 1, respectivamente.

VI.3.2.2. Propriedades de cozimento

Na Tabela VI.5 estão apresentados os dados experimentais das propriedades de cozimento e seus respectivos coeficientes de determinação, falta de ajuste e o teste F (F_c/F_t).

Neste estudo a análise de variância indicou que somente o modelo de equação para o aumento de peso poderia ser utilizado, mas apenas para estabelecer a tendência de variação da resposta em função das variáveis

independentes na região estudada e para delimitar nova área de experimentação, mas não para predição. Pois estes apresentaram coeficiente de determinação 81%, o valor do teste F foi de 2,69 e o teste F do erro foi menor que um (0,95).

Tabela VI.5. Resultado das propriedades de cozimento das massas alimentícias sem glúten e seus respectivos R^2 , significância da falta de ajuste e teste F (F_c/F_t)

Ensaio	Propriedades de Cozimento			
	Tempo Cozimento (min)	Perda Sólidos (%)	Aumento Volume (%)	Aumento Peso (%)
1	5,00	3,61	185,71	155,00
2	5,30	4,93	185,70	160,45
3	3,40	5,53	171,42	156,3
4	4,30	4,33	171,43	134,9
5	4,10	3,78	178,57	146,27
6	4,10	5,6	242,86	195,3
7	5,20	3,6	185,71	151,91
8	5,30	3,09	171,42	140,81
9	4,40	4,37	185,7	146,79
10	4,50	4,02	185,71	142,33
11	4,50	4,14	185,71	142,54
12	5,00	4,5	185,71	149,24
ANÁLISE DE VARIÂNCIA				
R^2 (%)	69,51	57,19	73,14	80,40
p (Falta Ajuste)	0,0196*	0,0194*	0,0000**	0,0289*
Teste F	0,62	0,36	0,74	2,69

R^2 = coeficiente de determinação, p (Falta Ajuste)= significância da falta de ajuste, Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . *, ** significância de $p \leq 0,05$ e $p \leq 0,001$, respectivamente.

Enquanto que as respostas tempo de cozimento, perda de sólidos e aumento de volume apresentaram a combinação de pelo menos dois destes fatores: coeficiente de determinação baixo ($<70\%$), falta de ajuste significativo e teste F menor que um; desta forma, não foram construídos gráficos de superfície, de contorno e nem gerados os modelos de equação, no entanto, os resultados foram discutidos com a finalidade de delimitar novas áreas de estudo. Nestes casos, os resultados foram analisados através da comparação de média pelo teste de Tukey.

Gianibelli *et al.* (2005) consideram as propriedades de cozimento das massas alimentícias, o parâmetro de qualidade mais importante de avaliação geral.

O modelo do aumento de peso (AP) apresentado abaixo foi influenciado pelas variáveis temperaturas de extrusão linear e quadrática (x_2 e x_2^2) ($p \leq 0,01$) e pela interação das variáveis teor de oxicloreto de fósforo e temperatura de extrusão (x_1x_2) ($p \leq 0,05$), sendo que as variáveis x_2 e x_1x_2 afetaram negativamente a resposta. A retirada das variáveis x_1 e x_1^2 do modelo, não implicou em redução significativa do coeficiente de determinação (R^2).

$$AP = 144,297 - 11,699x_2 + 11,287x_2^2 - 6,713x_1x_2$$

De acordo com a Figura VI.4.A, os maiores valores de AP foram obtidos em condições de temperaturas abaixo de 90°C e pequena influência do teor de oxicloreto de fósforo. Os menores valores foram obtidos na região de superiores a 90°C . Os parâmetros de qualidade propostos por Ciacco & Chang (1986), consideram que as massas alimentícias de características adequadas são aquelas que apresentam aumento de peso acima de 200%. Os valores de aumento de peso variaram de 134,90 a 195,30% (Tabela VI.5); estando o maior valor, próximo ao considerado adequado.

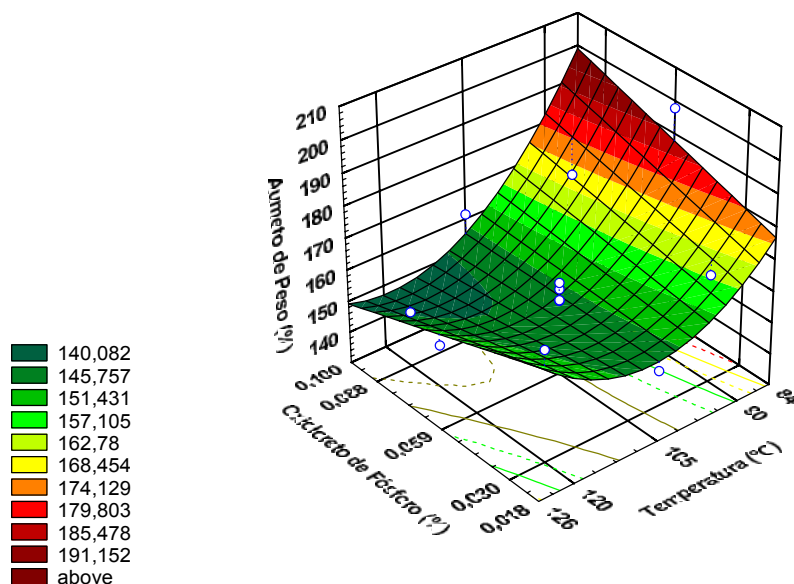


Figura VI.4. Efeito das variáveis do processo sobre o aumento de peso.

Neste trabalho, os tempos de cozimento variaram de 3,40 a 5,30 minutos (Tabela VI.6), sendo portanto considerados como instantâneos, já que para entrar nesta categoria é necessário tempo de cozimento inferior a 6-8 minutos, dependendo da tecnologia de fabricação utilizada (BRASIL, 2000). O menor tempo foi obtido utilizando 0,030% de oxícloreto de fósforo e temperatura de extrusão de 120°C. E o maior tempo foi obtido nas condições de 10% de farinha de arroz fosfatada com teor de oxícloreto de fósforo de 0,088% e temperatura de extrusão de 90°C ou com teor de oxícloreto de fósforo de 0,018% e temperatura de extrusão de 105°C.

Tabela VI.6. Teste de Tukey para o tempo de cozimento, perda de sólidos e aumento de volume das massas alimentícias sem glúten

Ensaio	PROPRIEDADES		
	Tempo de cozimento (min)	Perda de sólidos (%)	Aumento de volume (%)
1	5,00±0 ^c	3,61±0,33 ^{bc}	185,7±1,1 ^b
2	5,30±0 ^a	4,93±0,48 ^{abc}	185,7±1,0 ^b
3	3,40±0 ^h	5,53±0,33 ^a	171,4±0,3 ^d
4	4,30±0 ^f	4,33±0,88 ^{abc}	171,4±0,8 ^d
5	4,10±0 ^g	3,78±0,12 ^{bc}	178,5±1,5 ^c
6	4,10±0 ^g	5,60±0,27 ^a	242,9±1,2 ^a
7	5,20±0 ^b	3,60±0,67 ^{bc}	185,7±0,3 ^b
8	5,30±0 ^a	3,09±0,21 ^c	171,4±0,2 ^d
9	4,40±0 ^e	4,37±0,86 ^{abc}	185,7±0,3 ^b
10	4,50±0 ^d	4,02±1,35 ^{abc}	185,7±0,3 ^b
11	4,50±0 ^d	4,14±1,23 ^{abc}	185,7±1,1 ^b
12	5,00±0 ^c	4,50±0,85 ^{abc}	185,7±2,5 ^b

*Médias com letras iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$). ** Média $\pm$ desvio padrão.

Nabeshima *et al.* (2003), produziram massas alimentícias de farinha de arroz contendo os emulsificantes estearoil lactil lactato de sódio e monoglicerídeos destilados, e extrusadas em extrusor de simples rosca a temperaturas de extrusão de 90°C nas 1 e 3ª zona, e 80°C na 2ª zona. Nesse trabalho o tempo de cozimento obtido foi de 5 minutos.

A perda de sólidos variou de 3,09 a 5,60% (Tabela VI.6). O menor valor foi obtido nos ensaio contendo a combinação de 0,018% de oxicloreto de fósforo e 105°C de temperatura de extrusão, enquanto que o maior valor foi no ensaio contendo farinha fosfatada a 0,059% de oxicloreto de fósforo e 84°C de temperatura de extrusão. Estes valores estão dentro do limite do padrão de qualidade exigida pela legislação, que é de <10% (BRASIL, 2000).

Segundo a Tabela VI.6, o aumento de volume variaram de 171,42 a 242,86%. Os menores valores foram obtidos no ensaio contendo farinha fosfatada a 0,030% de oxicloreto de fósforo e 120°C de temperatura de extrusão e no ensaio contendo 0,018g/100 de oxicloreto de fósforo e 105°C de temperatura de extrusão. Enquanto que o maior valor foi obtido no ensaio contendo 0,059% de oxicloreto de fósforo e 84°C de temperatura de extrusão.

Ciacco & Chang (1986), consideram que as massas alimentícias de características adequadas são aquelas que apresentam aumento de volume de aproximadamente 300%. Mas isso usando farinha de trigo, enquanto que para massas alimentícias sem glúten, os valores são menores.

Dutcosky *et al.* (1996), prepararam massa alimentícia sem glúten tipo espagete pré-cozido utilizando farinha de arroz inativa, farinha de arroz pré-gelatinizada, amido de milho e alguns aditivos (methocel, ácido ascórbico e mono e diglicerídeos). Neste estudo, o aumento de volume variou de 146,08 a 225,00%.

De acordo com o estudo realizado por Ormenese (2002), a adição de 40% de farinha pré-gelatinizada, 2,0% de monoglicerídeos destilados e 6,4% de clara de ovo desidratada na formulação de massas alimentícias de arroz preparadas pelo processo convencional, resultou em aumento de volume de 175%.

VI.3.2.3. Propriedades de Textura e Viscosidade

Na Tabela VI.7 estão apresentados os dados experimentais das propriedades de cozimento e seus respectivos coeficientes de determinação, falta de ajuste e o teste F (F_c/F_t). Os modelos obtidos foram ajustados quando a retirada das variáveis não significativas não implicou em redução drástica do coeficiente de determinação (R^2).

Tabela VI.7. Resultado das propriedades de textura e de viscosidade das massas alimentícias sem glúten e seus respectivos R^2 , falta de ajuste e teste F

Ensaio	PROPRIEDADES							
	Textura				Viscosidade			
	Ades ¹ (N/m ²)	Elast ² (g/seg)	PV ³ RVU	VPQ ⁴ RVU	VPF ⁵ (RVU)	Rupt ⁶ (RVU)	Estab ⁷	Retrog ⁸
1	24,24	19,51	80,38	22,71	53,76	57,67	2,37	0,28
2	40,04	18,09	69,05	19,58	48,26	49,46	2,46	0,28
3	24,68	16,54	66,84	23,46	60,51	43,38	2,58	0,35
4	114,27	16,00	58,71	16,79	40,67	41,92	2,42	0,29
5	16,15	17,61	55,96	17,29	42,88	38,67	2,48	0,31
6	4,05	19,05	80,8	22,54	60,92	58,26	2,70	0,28
7	6,94	16,06	63,21	16,92	43,59	46,3	2,58	0,27
8	7,04	20,66	66,38	18,04	47,38	48,34	2,62	0,27
9	4,32	18,38	57,05	15,83	42,8	41,21	2,70	0,28
10	4,74	18,91	64,38	18,71	48,17	45,67	2,57	0,29
11	4,82	18,87	59,38	18,42	41,34	40,96	2,24	0,31
12	4,31	20,23	62,05	19,21	44,88	42,84	2,34	0,31
ANÁLISE DE VARIÂNCIA								
R^2 (%)	50,53	73,36	88,20	62,22	70,01	91,88	67,38	13,48
p (Falta Ajuste)	0,0000*	0,2198	0,4136	0,2057	0,1064	0,4738	0,3152	0,7060
Teste F	0,28	0,75	3,20	0,54	0,64	4,81	0,58	0,04

1) Ades= adesividade, 2) Elast= elasticidade, 3) PV= pico de viscosidade, 4) VPQ= viscosidade da pasta quente, 5) VPF= viscosidade da pasta fria, 6) Rupt= ruptura, 7) Estab= estabilidade, 8) Retrog= retrogradação. R^2 = coeficiente de determinação, p (Falta de Ajuste)= significância da falta de ajuste, Teste F obtido pela relação entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} . * significância de $p \leq 0,001$.

Através da análise de variância verificou-se que para a elasticidade, pico de viscosidade, viscosidade da pasta fria e ruptura os modelos obtidos poderiam ser utilizados apenas para estabelecer a tendência de variação da resposta em função das variáveis independentes na região estudada e para delimitar nova área de experimentação, mas não para predizer valores exatos. Pois estes

apresentaram coeficientes de determinação 70 a 92%, valor do teste F de 0,69 a 4,81 e falta de ajuste não significativa.

Enquanto que as respostas adesividade, viscosidade da pasta quente, estabilidade e retrogradação apresentaram a combinação de pelo menos dois destes fatores: coeficiente de determinação baixo (<70%), falta de ajuste significativa e teste F menor que um; desta forma, não foram construídos gráficos de superfície, de contorno e nem gerados os modelos de equação, no entanto, os resultados foram discutidos com a finalidade de delimitar novas áreas de estudo. Nestes casos, os resultados foram analisados através da comparação de média pelo teste de Tukey.

Conforme o modelo de equação da elasticidade (Elast) mostrado a seguir, verifica-se que esta resposta foi influenciada pela variável teor de oxicleto de fósforo linear ($p \leq 0,05$), correlacionando-se negativamente com a elasticidade. Assim quanto menor o teor de oxicleto de fósforo utilizado, maior será a elasticidade das massas alimentícias sem glúten.

$$\text{Elast} = 19,101 - 1,060x_1 - 0,889x_2 - 0,573x_1^2 - 0,587x_2^2 + 0,219x_1x_2$$

De acordo com as Figuras VI.5.A e VI.5.B, a maior elasticidade foi obtida na região de valores de temperatura de extrusão de 184 a 120°C, e teores de oxicleto de fósforo de 0,088 a 0,018%. Enquanto que menores valores deste parâmetro foram obtidos na região de maiores teores de oxicleto de fósforo (0,100%) e maiores temperaturas de extrusão (acima de 120°C), embora o efeito da temperatura de extrusão tenha sido menor.

Conforme Huang *et al.* (2001), as massas alimentícias sem glúten possuem uma textura menos elástica do que a massa de farinha de trigo. Desta forma, neste estudo a adição de 10% de farinha de arroz fosfatada não melhorou este parâmetro.

De acordo com Baik *et al.* (1994), as propriedades de viscosidade tais como alto pico de viscosidade, alto valor de retrogradação e poder de intumescimento são características de massas alimentícias de melhor qualidade.

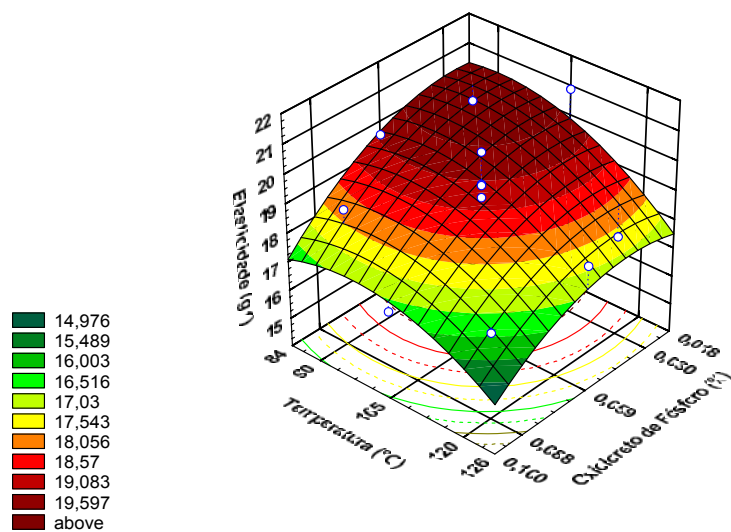


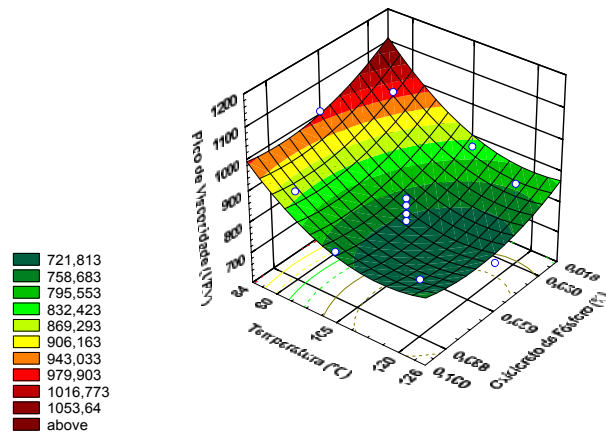
Figura VI.5. Efeito das variáveis do processo sobre a propriedade de textura (elasticidade) das massas alimentícias de arroz extrusadas cozida.

O pico de viscosidade (PV) variou de 55,96 a 80,80 RVU (Tabela VI.6) e conforme o modelo de equação obtido abaixo, esta resposta foi influenciada pela temperatura de extrusão linear ($p \leq 0,01$) e quadrática ($p \leq 0,05$). Sendo que a variável x_2 correlacionou-se negativamente com a resposta, enquanto que x_2^2 correlacionou positivamente.

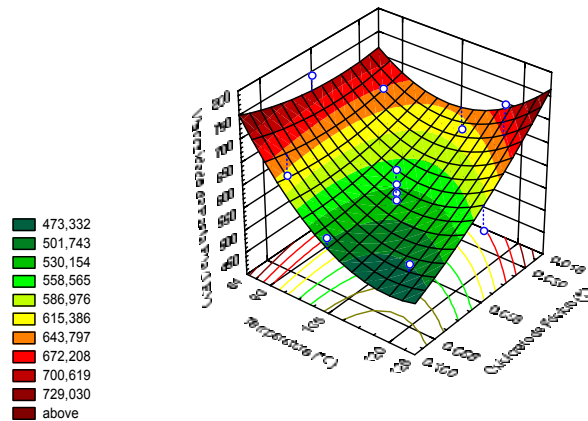
$$PV = 60,715 - 2,993x_1 - 7,376x_2 + 2,580x_1^2 + 4,373x_2^2 + 0,800x_1x_2$$

De acordo com a Figura VI.6.A, observou-se que neste estudo os maiores picos de viscosidade ocorreram na região de menores teores de oxicleto de fósforo (0,018 a 0,030%) e de temperatura de extrusão menor que 90°C.

A



B



C

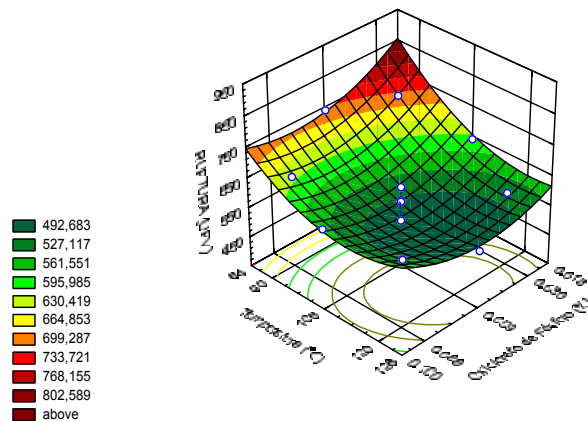


Figura VI.6. Efeito das variáveis do processo sobre as propriedades de viscosidade: pico de viscosidade (A), viscosidade da pasta fria (B) e ruptura (C) de massas alimentícias de arroz extrusadas e moídas.

O modelo de equação da viscosidade da pasta fria (VPF) apresentado abaixo indicou que esta resposta foi influenciada pelo teor de oxicleto de fósforo linear (x_1) e pela temperatura de extrusão quadrática (x_2^2), ambos ao nível de $p \leq 0,05$. Sendo que x_1 correlacionou negativamente com a resposta, ou seja, à medida que o teor de oxicleto de fósforo aumentou, a VPF diminuiu. Enquanto que x_2^2 correlacionou positivamente com a VPF.

$$VPF = 44,297 - 3,838x_1 - 3,294x_2 + 1,121x_1^2 + 4,329x_2^2 - 3,585x_1x_2$$

Conforme a Figura VI.6.B, observou-se que maiores valores de VPF estão localizados na região de temperaturas de extrusão menores (84 a 90°C), independente do teor de oxicleto de fósforo; ou na região de maiores temperaturas (120 a 126°C) e menores teores de oxicleto de fósforo, de 0,018 a 0,030%. Segundo Jin *et al.* (1994) apud Bhattacharya *et al.* (1999), a VPF está relacionada com a resistência ao cisalhamento.

A ruptura (Rupt), que avalia a suscetibilidade dos grânulos de amido à desintegração. Neste estudo foram encontrados valores de 38,67 a 58,26 RVU (Tabela VI.6), e segundo o modelo de equação abaixo, esta resposta foi influenciada pela temperatura de extrusão linear ($p \leq 0,05$), o qual correlacionou-se negativamente com a ruptura.

$$Rupt = 42,670 - 1,569x_1 - 6,192x_2 + 2,379x_1^2 + 2,952x_2^2$$

De acordo com o gráfico de superfície (Figuras VI.6.C), verificou-se que os menores valores foram obtidos utilizando temperaturas superiores a 105°C, tendo pequena influência do teor de oxicleto de fósforo. Enquanto que os maiores valores foram obtidos na região próxima a 84 a 90° de temperatura de extrusão e teores de oxicleto de fósforo de 0,018 a 0,030%.

A adesividade das massas cozidas variou de -4,05 a -114,27N/m² (Tabela VI.8), diferindo significativamente entre os ensaios. O maior valor de adesividade foi obtido no ensaio utilizando 0,088% de oxicleto de fósforo e 120°C de

temperatura de extrusão. Enquanto que o menor valor foi obtido ensaio 6 (0,059% de oxicleto de fósforo e 84°C de temperatura de extrusão), sendo que este resultado não diferiu do valor obtido no ensaio 12 (0,059% de oxicleto de fósforo e 105°C de temperatura de extrusão), que foi de -4,31N/m².

Tabela VI.8 –Teste de Tukey de algumas propriedades das massas alimentícias sem glúten obtidas por extrusão.

Ensaio	PROPRIEDADES			
	Adesividade (N/m ²)	VPQ ¹ (RVU)	Retrogradação	Estabilidade
1	-24,24±2,28 ^c	22,71±1,60 ^{ab}	2,37±0,20 ^a	0,28±0,04 ^a
2	-40,04±5,30 ^b	19,58±0,35 ^{ab}	2,46±0,03 ^a	0,2±0,01 ^a
3	-24,68±4,84 ^c	23,46±0,17 ^a	2,58±0,01 ^a	0,35±0,00 ^a
4	-114,27±7,51 ^a	16,79±0,54 ^{ab}	2,42±0,03 ^a	0,29±0,01 ^a
5	-16,15±9,09 ^{cd}	17,29±0,30 ^{ab}	2,48±0,03 ^a	0,31±0,08 ^a
6	-4,05±1,40 ^e	22,54±0,54 ^{ab}	2,70±0,01 ^a	0,28±0,03 ^a
7	-6,94±1,93 ^{de}	16,92±0,71 ^{ab}	2,58±0,08 ^a	0,27±0,01 ^a
8	-7,04±5,60 ^{de}	18,04±5,95 ^{ab}	2,62±0,01 ^a	0,27±0,03 ^a
9	-4,32±1,92 ^{de}	15,83±0,34 ^b	2,70±0,51 ^a	0,28±0,03 ^a
10	-4,74±1,40 ^{de}	18,71±0,27 ^{ab}	2,57±0,18 ^a	0,29±0,04 ^a
11	-4,82±1,91 ^{de}	18,42±0,28 ^{ab}	2,24±0,20 ^a	0,31±0,06 ^a
12	-4,31±0,45 ^e	19,21±0,34 ^{ab}	2,34±0,24 ^a	0,31±0,04 ^a

1) VPQ= viscosidade da pasta quente. *Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si (p≤0,05). ** Média ± desvio padrão.

Neste estudo a viscosidade da pasta quente (VPQ) variou de 15,83 a 23,46 RVU (Tabela VI.8), diferindo significativamente entre os ensaios 3 e 9. O maior valor segundo Jin *et al.* (1994) apud Bhattacharya *et al.* (1999), desejável para obtenção de massas alimentícias de qualidade (baixa perda de sólidos e melhor

textura). No presente estudo, o maior valor foi obtido utilizando 0,030% de oxicleto de fósforo e 120°C de temperatura de extrusão.

Neste estudo, a retrogradação variou de 2,24 a 2,70 (Tabela VI.8). No entanto, segundo o teste de comparação de médias através de Tukey, os valores obtidos desta resposta não diferiram significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

A estabilidade variou de 0,27 a 0,35 (Tabela VI.8), mas os valores obtidos também não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$), nas condições utilizadas neste estudo.

VI.4. CONCLUSÕES

- Neste estudo, a massa alimentícia de melhor qualidade foi obtida utilizando 10% de farinha fosfatada com teor de oxicleto de fósforo de 0,059% e temperatura de extrusão de 84°C, resultando em valores de tempo de cozimento de 4,10 min, aumento de peso de 195,3%, aumento de volume de 242,86%, adesividade de 4,04 N/m², elasticidade de 19,05 e retrogradação de 2,70.
- Considerando os valores de perda de sólidos (3,09 a 5,60%), aumento de volume (171,42-242,86%) e aumento de peso (134,90-195,30%), as massas obtidas neste estudo podem ser classificadas como de qualidade mediana segundo os parâmetros de qualidade propostos por Ciacco e Chang (1986).
- A adição de 10% farinha de arroz modificada com oxicleto de fósforo no preparo de massas alimentícias pode ser útil para redução da perda de sólidos e incrementar o aumento de volume das massas alimentícias.
- O tempo de cozimento variou de 3,40 a 5,30 min, portanto todos os ensaios entram na categoria de instantâneos.

VI.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – **Approved Methods of the AACC**. 10^a ed. Saint Paul, v.1-2, 2000.
- ANDERSON, R.A.; CONWAY, H.F.; PFEIFER, V.F.; GRIFFIN Jr, E.L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, v.14, n.1, p.44-11, 1969.
- BADRIE, N.; MELLOWES, W.A. Effect of extrusion variables on cassava extrudates. **Journal of Food Science**, v.5, n.5, p.1334-1337, 1991.
- BAIK, B-K.; CZUCHAJOWSKA,Z.; POMERANZ, Y. Role and contribution of starch and protein contents and quality to texture profile analysis of oriental noodles. **Cereal Chemistry**, v.71, n.4, p.315-320, 1994.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 299p.
- BATEY, I.L.; CURTIN, B.M.; MOORE, S.S. Optimization of rapid-visco analyser test conditions for predicting Asian noodle quality. **Cereal Chemistry**, v.74, n.4, p.497-501, 1997.
- BHATTACHARYA, M.; ZEE, S.Y.; CORKE, H. Physicochemical Properties Related to Quality of Rice Noodles. **Cereal Chemistry**, v.76, n.6, p.861–867, 1999.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: An introduction to design, data analysis, building**. John Wiley and Sons, New York, 1978.
- BOX, G.E.P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. **University of Wisconsin Technical Report**, n.9, 1973.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria da Vigilância Nacional. **Resolução CNNPA n. 12 de 24 de julho de 1978**. Normas Técnicas Especiais para Alimentos e Bebidas. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_cereais.htm. Acesso em: 29/04/2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução ANVS nº 385, de 5 de agosto de 1999. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria 6: Cereais e produtos de ou a base de cereais. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 9 de agosto de 1999. Seção 1, pt.1.

- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC N° 93, de 31 de outubro de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de massa alimentícia. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 11 de novembro de 2000. Seção 1, pt.1.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. (eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332, 2003.
- CIACCO, C.F.; CHANG, Y.K. **Massas: tecnologia e qualidade**. Ed. Unicamp, 1986, 127p.
- COLLADO, L.S.; CORKE, H. Properties of starch noodles as affected by sweetpotato genotype. **Cereal Chemistry**, v.74, n.2, p.182-187, 1997.
- CUBBADA, R. Nutricional value of pasta. Effects of processing conditions. **Italian Food e Beverage Technology**, v.3, p.27-33, 1994.
- DUTCOSKY, S.D.; FUGMANN, H.A.J.; WASZCZYNSKYJ, N. Desenvolvimento de tecnologia para fabricação de massas alimentícias isentas de glúten, tipo espagete pré-cozido. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.14, n.1, p.111-130, 1996.
- EL-DASH, A.A. Molecular structure of gluten and viscoelastic properties of dough: a new concept. **Proceedings of the First Brazilian Congress Proteins**. Ed. Unicamp: Campinas, p.513-530, 1991.
- FAO - ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 15 de dezembro de 2007.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA (2007). Food starch modified. Code of Federal Regulation, Título 21, Sec.172.892. Disponível em: www.acessdata.fda.gov. Acesso em: 05/12/2007.
- GIANIBELLI, MC; SISSONS, MJ; BATEY, IL. Effect of source and proportion of waxy starches on pasta cooking quality. **Cereal Chemistry**, v.82, n.3, p. 321-327, 2005.
- HUANG, J-C; KNIGHT, S.; GOAD, C. Model prediction for sensory attributes of nongluten pasta. **Journal of Food Quality**, n.24, p.495-511, 2001.
- KIM, Y.S.; WIESENBORN, D.P. Starch noodle quality as related to potato genotypes. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61,n.1, p.248-252, 1996.
- LII, C.Y.; CHANG, S.M. Characterization of red bean (*Phaseolus radiatus* var. Aurea) starch and its noodle quality. **Journal of Food Science**, v.46, p.78-81, 1981.

- LINKO, P.; COLONNA, P.; MERCIER, C. HTST extrusion of cereal based materials. In: **POMERANZ, Y. Advances in Cereal Sciences and Technology**, American Association of Cereal Chemists. Saint Paul, v.4, p.145-235, 1981.
- MATSUO, R.R. Processo comercial de produção de massas alimentícias. In: **Programa de moagem e processamento de trigo durum para brasileiros**. São Paulo, 17 a 27 de 08/1992.
- MESTRES, C.; COLONNA, P.; ALEXANDRES, M.C.; MATENCIO, F. Comparison of various processes for making maize pasta. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.17, p.277-290, 1993.
- NABESHIMA, E.H.; HASHIMOTO, J.M.; EL-DASH, A.A. Efeito da adição de emulsificantes em massas alimentícias sem glúten produzidas com extrusora termoplástica. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.21, n.2, p.223-238, 2003.
- NEWPORT CIENTIFIC. **Operation manual for series 3**: Rapid visco analyser using Thermocline for Windows. Warriewood, Austrália, 1995. 92p. (catálogo).
- OLKKU, J.; HAGQUIST, A.; LINKO, P. Steady-state modeling of extrusion cooking by RSM. In: JOWITT, R. (Edit.). **Extrusion Cooking Technology**. London: Elsevier, 1984. p.27.
- SAS Institute Inc. **SAS/STAT user's guide**: statistics versão 6.4. Ed. Cary, 1993.
- STABLE MICRO SYSTEMS. **User Manual**. Texture Analyser modelo TA-XT2i, Godalming, version 6.10 e 7.10, agosto de 1997, 87p.
- STATISTICA 5.0 for Windows. **StatSoft**, Inc. Tulsa, OK, USA, 1995.
- TAHA, S.A.; KOVÁCS, Z.; SÁGI, F. Evaluation of economical pasta products prepared from durum semolina/yellow corn flour/soy flour mixtures. I- Mixing properties, chemical composition and colour components. **Acta Alimentaria**, v.21, n.2, p. 153-162, 1992a.
- TAHA, S.A.; KOVÁCS, Z.; SÁGI, F. Evaluation of economical pasta products prepared from durum semolina/yellow corn flour/soy flour mixtures. II- Mixing properties, chemical composition and colour components. **Acta Alimentaria**, v.21, n.2, p. 163-170, 1992b.
- WURZBURG, O.B. 1986. Cross-linked starches. In: Modified Starches: **Properties and Uses**. WURZBURG, O.B. (ed.). CRC Press: Boca Raton, p. 41-54, ch.3.

CONCLUSÕES GERAIS

- ❖ A farinha de arroz acetilada pode ser, nas condições utilizadas, um ingrediente útil na indústria de molhos, recheios, coberturas ou produtos que sofram variações de temperatura durante o processo. Enquanto que a farinha de arroz fosfatada obtida neste estudo poderia ser utilizada em molhos congelados, produtos de panificação, em enlatados devido à diminuição no grau de retrogradação; e também em produtos que requeiram estabilidade térmica durante o processo;
- ❖ O uso de farinhas de arroz acetiladas e fosfatadas afetam as propriedades de adesividade da massa. A primeira, em geral reduz a adesividade; a segunda aumenta esta propriedade;
- ❖ Outro parâmetro crítico no estudo de massas alimentícias sem glúten é a perda de sólidos, e a adição de farinhas de arroz acetilada aumentou este parâmetro. No entanto os valores não ultrapassaram o limite permitido pela legislação, que é de no máximo 10%. Já a adição de farinha de arroz fosfatada reduziu a perda de sólidos, variando de 3,09 a 5,60%;
- ❖ A adição de farinha acetilada com 4% de anidrido acético e extrusada a temperatura (2° zona) de 84°C (amostra 6, do capítulo V), obteve a melhor massa alimentícia por apresentar os maiores valores de luminosidade (61,84), aumento de peso (136,53%) e aumento de volume (128,970%), e os menores valores de perdas de sólidos (3,64%) e de adesividade (14,56 N/m²). O tempo de cozimento foi de três minutos e 40 segundos;
- ❖ A massa alimentícia de melhor qualidade utilizando farinha fosfatada foi obtida com teores de oxicleto de fósforo de 0,059% e temperatura de extrusão (2° zona) de 84°C, coincidentemente resultante também da amostra 6 (capítulo VI). Esta amostra apresentou luminosidade de 60,34, aumento de peso de 195,3%, aumento de volume de 242,86%, perda de sólidos de 5,60% e

adesividade de 4,04 N/m². O tempo de cozimento foi de três minutos e dez segundos;

- ❖ Baseado no que foi exposto nos itens anteriores, conclui-se que de acordo com o padrão de qualidade exigido, as massas alimentícias elaboradas com farinha de arroz fosfatada apresentaram qualidade superior em comparação a contendo farinha acetilada, especialmente devido aos valores de aumento de peso, aumento de volume e diminuição da adesividade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Realizar testes mais apurados para compreender o efeito da adição da farinha modificada na estrutura da massa alimentícia (microscopia eletrônica de varredura, cromatografia líquida de alta performance de exclusão, espectrofotometria de absorção do infravermelho médio com transformada de Fourier - FTIR, etc.).
- ❖ Testar o efeito de ingredientes como saborizantes, flavorizantes, corantes, etc. para obter formulação com boa aceitação sensorial;
- ❖ Realizar análise sensorial do produto para verificar a aceitabilidade e comparar com produtos comerciais.

ANEXOS

Anexos referentes ao Capítulo V.

Anexo V.A. Análise de variância (ANOVA) do índice de absorção de água (IAA) das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	0,1275	5	0,0255	4,55	4,39	1,04	0,7917
Resíduo	0,0336	6	0,0056				
Falta ajuste	0,0097	3	0,0032	0,4	9,28	0,04	
Erro Puro	0,0239	3	0,0080				
Total	0,1611	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.B. Análise de variância (ANOVA) do índice de absorção de água (ISA) das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	533,3530	5	106,6706	8,94	4,39	2,04	0,8817
Resíduo	71,5796	6	11,9299				
Falta ajuste	70,7931	3	23,5977	90,00	9,28	9,70	
Erro Puro	0,7865	3	0,2622				
Total	604,9326	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.C. Análise de variância (ANOVA) do valor L das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	65,5386	5	13,1077	11,63	4,39	2,65	0,9065
Resíduo	6,7627	6	1,1271				
Falta ajuste	6,0522	3	2,0174	8,52	9,28	0,92	
Erro Puro	0,7105	3	0,2368				
Total	72,3013	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	63,4425	3	21,1475	19,10	4,07	4,69	0,8775
Resíduo	8,8588	8	1,1073				
Falta ajuste	8,1483	5	1,6297	6,88	9,01	0,76	
Erro Puro	0,7105	3	0,2368				
Total	72,3013	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V. D. Análise de variância (ANOVA) do valor a das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	20,7638	5	15,4780	57,69	4,39	13,14	0,9281
Resíduo	1,6096	6	0,2683				
Falta ajuste	1,5687	3	0,5229	38,45	9,28	4,14	
Erro Puro	0,0409	3	0,0136				
Total	22,3734	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	20,7332	4	5,1833	22,12	4,12	5,37	0,9267
Resíduo	1,6402	7	0,2343				
Falta ajuste	1,5993	4	0,3998	29,40	9,12	3,22	
Erro Puro	0,0409	3	0,0136				
Total	22,3734	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.E. Análise de variância (ANOVA) do valor b das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	25,3639	5	5,0728	6,74	4,39	1,53	0,8489
Resíduo	4,5160	6	0,7527				
Falta ajuste	4,4519	3	1,4840	69,34	9,28	7,47	
Erro Puro	0,0641	3	0,0214				
Total	29,8799	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.F. Análise de variância (ANOVA) do valor diferença de cor (DE) de massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada.

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{Anexodo} (P<0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	100,9080	5	20,1816	2,88	4,39	0,66	0,7056
Resíduo	42,0920	6	7,0153				
Falta ajuste	37,0920	3	12,3640	7,42	9,28	0,80	
Erro Puro	5,0000	3	1,6667				
Total	143,0000	11					

ANOVA Modelo Ajustado							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{Anexodo} (P<0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	100,0290	2	50,0145	10,47	4,26	2,46	0,6995
Resíduo	42,9710	9	4,7745				
Falta ajuste	37,9710	6	6,3285	3,80	8,94	0,42	
Erro Puro	5,0000	3	1,6667				
Total	143,0000	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{Anexodo}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.G. Análise de variância (ANOVA) do tempo de cozimento das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada.

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	5549,1387	5	1109,8277	12,27	4,39	2,79	0,9109
Resíduo	542,5280	6	90,4213				
Falta ajuste	467,5280	3	155,8427	6,23	9,28	0,67	
Erro Puro	75,0000	3	25				
Total	6091,6667	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.H. Análise de variância (ANOVA) a perda de sólidos das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	18,1637	5	3,6327	3,94	4,39	0,90	0,7607
Resíduo	5,7136	6	0,9223				
Falta ajuste	5,3701	3	1,7900	15,63	9,28	1,68	
Erro Puro	0,3435	3	0,1145				
Total	23,8773	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.I. Análise de variância (ANOVA) do aumento de volume das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	1425,8271	5	285,1654	4,75	4,39	1,08	0,7983
Resíduo	360,2161	6	60,0360				
Falta ajuste	139,1785	3	46,3928	0,63	9,28	0,07	
Erro Puro	221,0376	3	73,6792				
Total	1786,0432	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	1231,4849	1	1231,4849	22,21	4,96	4,48	0,6895
Resíduo	554,5583	10	55,4558				
Falta ajuste	333,5207	7	47,6458	0,64	8,89	0,07	
Erro Puro	221,0376	3	73,6792				
Total	1786,0432	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.J. Análise de variância (ANOVA) do aumento peso das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	1608,2838	5	321,6568	8,73	4,39	1,99	0,8792
Resíduo	220,9670	6	36,8278				
Falta ajuste	133,4743	3	44,4914	1,52	9,28	0,16	
Erro Puro	87,4927	3	29,1642				
Total	1829,2508	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	1117,2448	1	1117,2448	15,69	4,96	3,16	0,6108
Resíduo	712,0060	10	71,2006				
Falta ajuste	624,5133	7	89,2162	3,06	8,89	0,34	
Erro Puro	87,4927	3	29,1642				
Total	1829,2508	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.K. Análise de variância (ANOVA) da elasticidade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	58,5837	5	11,7167	4,06	4,39	0,92	0,7721
Resíduo	17,2929	6	2,8821				
Falta ajuste	8,9767	3	2,9922	1,08	9,28	0,12	
Erro Puro	8,3162	3	2,7721				
Total	75,8766	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	49,1953	1	49,1953	18,44	4,96	3,72	0,6484
Resíduo	26,6813	10	2,6681				
Falta ajuste	18,3651	7	2,6236	0,95	8,89	0,11	
Erro Puro	8,3162	3	2,7721				
Total	75,8766	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.L. Análise de variância (ANOVA) da adesividade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2119,6174	5	423,9235	1,59	4,39	0,36	0,5702
Resíduo	1597,7510	6	266,2918				
Falta ajuste	1586,5890	3	528,8630	142,14	9,28	15,32	
Erro Puro	11,1620	3	3,7207				
Total	3717,3684	11					

ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2118,5803	4	529,6451	2,32	4,12	0,56	0,5699
Resíduo	1598,7881	7	228,3983				
Falta ajuste	1587,6261	4	396,9065	106,67	9,12	11,70	
Erro Puro	11,1620	3	3,7207				
Total	3717,3684	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.M. Análise de variância (ANOVA) do pico de viscosidade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	491,9045	5	98,3809	2,4708	4,39	0,56	0,6731
Resíduo	238,9024	6	39,81706				
Falta ajuste	218,6886	3	72,89622	10,8188	9,28	1,16	
Erro Puro	20,2137	3	6,737904				
Total	730,8069	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.N. Análise de variância (ANOVA) da viscosidade da pasta quente das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	13,2056	5	2,6411	1,3235	4,39	0,30	0,5245
Resíduo	11,9735	6	1,9956				
Falta ajuste	9,9502	3	3,3167	4,9179	9,28	0,53	
Erro Puro	2,0233	3	0,6744				
Total	25,1791	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; regressão; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.O. Análise de variância (ANOVA) da viscosidade da pasta fria das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	167,7952	5	33,559	3,23	4,39	0,74	0,7292
Resíduo	62,2979	6	10,383				
Falta ajuste	41,8370	3	13,946	2,04	9,28	0,22	
Erro Puro	20,4609	3	6,8203				
Total	230,0931	11					
ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{Tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	163,8576	5	32,772	2,9686	4,39	0,67	0,71
Resíduo	66,2355	6	11,039				
Falta ajuste	45,7746	4	11,444	1,6779	6,59	0,25	
Erro Puro	20,4609	3	6,8203				
Total	230,0931	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.P. Análise de variância (ANOVA) da ruptura das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	65795,4100	5	13159,0820	2,63	4,39	0,60	0,6869
Resíduo	29991,7547	6	4998,6258				
Falta ajuste	27913,4929	3	9304,4976	13,43	9,28	1,45	
Erro Puro	2078,2618	3	692,7539				
Total	95787,1647	11					
ANOVA Modelo Reduzido							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	58254,2954	3	19418,0985	4,14	4,07	1,02	0,6082
Resíduo	37532,8693	8	4691,6087				
Falta ajuste	35454,6075	5	7090,9215	10,23	9,01	1,13	
Erro Puro	2078,2618	3	692,7539				
Total	95787,1647	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.Q. Análise de variância (ANOVA) da estabilidade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	0,0044	5	0,0009	1,50	4,39	0,34	0,5580
Resíduo	0,0035	6	0,0006				
Falta ajuste	0,0028	3	0,0009	4,5	9,28	0,48	
Erro Puro	0,0007	3	0,0002				
Total	0,0079	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexo V.R. Análise de variância (ANOVA) da retrogradação das massas alimentícias sem glúten contendo farinha acetilada

ANOVA Modelo Completo							
Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (P≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	3,5015	5	0,7003	1,59	4,39	0,36	0,5700
Resíduo	2,6413	6	0,4402				
Falta ajuste	2,0866	3	0,6955	3,76	9,28	0,40	
Erro Puro	0,5547	3	0,1849				
Total	6,1428	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

Anexos referentes ao Capítulo VI.

ANEXO VI.A. Análise de variância (ANOVA) do índice de absorção de água (IAA) das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2,4251	5	0,4850	3,46	4,39	0,79	0,7427
Resíduo	0,8402	6	0,1400				
Falta ajuste	0,7049	3	0,2350	5,21	9,28	0,56	
Erro Puro	0,1353	3	0,0451				
Total	3,2653	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2,0146	2	1,0073	7,25	4,26	1,70	0,6170
Resíduo	1,2507	9	0,1390				
Falta ajuste	1,1154	6	0,1859	4,12	8,94	0,46	
Erro Puro	0,1353	3	0,0451				
Total	3,2653	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.B. Análise de variância (ANOVA) do índice de absorção de água (ISA) das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	5,2223	5	1,0445	2,83	4,39	0,64	0,7022
Resíduo	2,2144	6	0,3691				
Falta ajuste	1,7062	3	0,5687	3,36	9,28	0,36	
Erro Puro	0,5082	3	0,1694				
Total	7,4367	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2,8546	1	2,8546	6,23	4,96	1,26	0,3838
Resíduo	4,5821	10	0,4582				
Falta ajuste	4,0739	7	0,5820	3,43	8,89	0,38	
Erro Puro	0,5082	3	0,1694				
Total	7,4367	11	0,6761				

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.C. Análise de variância (ANOVA) do valor *L* das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	29,5858	5	5,9172	1,26	4,39	0,29	0,5117
Resíduo	28,2317	6	4,7053				
Falta ajuste	7,9485	3	2,6495	0,39	9,28	0,04	
Erro Puro	20,2832	3	6,7611				
Total	57,8175	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.D. Análise de variância (ANOVA) do valor *a* das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	3,9734	5	0,7947	2,52	4,39	0,57	0,6778
Resíduo	1,8889	6	0,3148				
Falta ajuste	1,622	3	0,5407	6,07	9,28	0,65	
Erro Puro	0,2669	3	0,0890				
Total	5,8623	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	3,8441	3	1,2814	5,08	4,07	1,25	0,6557
Resíduo	2,0182	8	0,2523				
Falta ajuste	1,7513	5	0,3503	3,93	9,01	0,44	
Erro Puro	0,2669	3	0,0890				
Total	5,8623	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.E. Análise de variância (ANOVA) do valor *b* das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	13,4636	5	2,6927	2,18	4,39	0,50	0,6456
Resíduo	7,3915	6	1,2319				
Falta ajuste	6,1034	3	2,0345	4,73	9,28	0,51	
Erro Puro	1,2881	3	0,4294				
Total	20,855	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	11,8327	2	5,9163	5,90	4,26	1,38	0,5674
Resíduo	9,0224	9	1,0025				
Falta ajuste	7,7343	6	1,2890	3,00	8,94	0,33	
Erro Puro	1,2881	3	0,4294				
Total	20,855	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.F. Análise de variância (ANOVA) do valor diferença de cor (DE) de massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{Anexodo} (P<0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	15,4168	5	3,0834	1,91	4,39	0,43	0,6143
Resíduo	9,6797	6	1,6133				
Falta ajuste	7,5732	3	2,5244	3,59	9,28	0,39	
Erro Puro	2,1065	3	0,7022				
Total	25,0965	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{Anexodo}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.G. Análise de variância (ANOVA) do tempo de cozimento das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	8821,8677	5	1764,3700	2,74	4,39	0,62	0,6951
Resíduo	3869,7990	6	644,9670				
Falta ajuste	3669,7990	3	1223,2700	18,35	9,28	1,99	
Erro Puro	200,0000	3	66,6667				
Total	12691,6667	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	8179,5933	3	2726,5300	4,83	4,07	1,19	0,6445
Resíduo	4512,0734	8	564,0090				
Falta ajuste	4312,0734	5	862,4150	12,94	9,01	1,44	
Erro Puro	200,0000	3	66,6667				
Total	12691,6667	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.H. Análise de variância (ANOVA) a perda de sólidos das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	3,6886	5	0,7377	1,60	4,39	0,36	0,5719
Resíduo	2,7608	6	0,4601				
Falta ajuste	2,6191	3	0,8730	18,49	9,28	1,99	
Erro Puro	0,1417	3	0,0472				
Total	6,4494	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	3,4037	3	1,1346	2,98	4,07	0,73	0,5277
Resíduo	3,0457	8	0,3807				
Falta ajuste	2,904	5	0,5808	12,30	9,01	1,36	
Erro Puro	0,1417	3	0,0472				
Total	6,4494	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.I. Análise de variância (ANOVA) do aumento de volume das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
RegreSQão	2871,0715	5	574,2140	3,27	4,39	0,74	0,7314
Resíduo	1054,1210	6	175,6870				
Falta ajuste	1054,1209	3	351,3740	351,37	9,28	37,86	
Erro Puro	0,0001	3	0,0000				
Total	3925,1925	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2871,0714	4	717,7678	4,77	4,12	1,16	0,7314
Resíduo	1054,1211	7	150,5887				
Falta ajuste	1054,1210	4	263,5302	263,53	9,12	28,89	
Erro Puro	0,0001	3	0,0000				
Total	3925,1925	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.J. Análise de variância (ANOVA) do aumento peso das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2132,4813	5	426,4960	5,03	4,39	1,14	0,8072
Resíduo	509,1417	6	84,8570				
Falta ajuste	474,982	3	158,3270	13,90	9,28	1,50	
Erro Puro	34,1597	3	11,3866				
Total	2641,6230	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	2123,8371	3	707,9460	10,94	4,07	2,69	0,8040
Resíduo	517,7859	8	64,7232				
Falta ajuste	483,6262	5	96,7252	8,49	9,01	0,94	
Erro Puro	34,1597	3	11,3866				
Total	2641,623	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.K. Análise de variância (ANOVA) da elasticidade de massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	19,0870	5	3,8174	3,30	4,39	0,75	0,7336
Resíduo	6,9314	6	1,1552				
Falta ajuste	5,0480	3	1,6827	2,68	9,28	0,29	
Erro Puro	1,8834	3	0,6278				
Total	26,0184	11					

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	8,9813	1	8,9813	5,27	4,96	1,06	0,3452
Resíduo	17,0371	10	1,7037				
Falta ajuste	15,1537	7	2,1648	3,45	8,89	0,39	
Erro Puro	1,8834	3	0,6278				
Total	26,0184	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.L. Análise de variância (ANOVA) da adesividade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	5493,6117	5	1098,7223	1,23	4,39	0,28	0,5053
Resíduo	5377,2197	6	896,2033				
Falta ajuste	5376,9971	3	1792,3324	1792,33	9,28	193,14	
Erro Puro	0,2226	3	0,0742				
Total	10870,8314	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.M. Análise de variância (ANOVA) do pico de viscosidade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	651,1950	5	130,239	9,34	4,39	2,13	0,8862
Resíduo	83,5825	6	13,930				
Falta ajuste	53,1536	3	17,718	1,75	9,28	0,19	
Erro Puro	30,4289	3	10,143				
Total	734,7775	11	66,798				

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	648,6350	4	162,1588	13,18	4,12	3,20	0,882
Resíduo	86,1425	7	12,3061				
Falta ajuste	55,7136	4	13,9284	1,37	9,12	0,15	
Erro Puro	30,4289	3	10,14297				
Total	734,7775	11	66,7979				

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.N. Análise de variância (ANOVA) da viscosidade da pasta quente das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	43,4942	5	8,6988	1,98	4,39	0,45	0,6222
Resíduo	26,4117	6	4,4019				
Falta ajuste	19,56547	3	6,5218	2,86	9,28	0,31	
Erro Puro	6,84628	3	2,2821				
Total	69,90590	11	6,3551				

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.O. Análise de variância (ANOVA) da viscosidade da pasta fria de massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	376,3611	5	75,2722	2,80	4,39	0,64	0,7001
Resíduo	161,1865	6	26,8644				
Falta ajuste	134,8616	3	44,9539	5,12	9,28	0,55	
Erro Puro	26,3249	3	8,7749				
Total	537,5476	11	48,8680				

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	230,1222	2	115,0611	3,37	5,12	0,66	0,4281
Resíduo	307,4254	9	34,1584				
Falta ajuste	281,1006	6	46,8501	5,34	6,94	0,77	
Erro Puro	26,3249	3	8,7749				
Total	537,5476	11	48,8680				

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.P. Análise de variância (ANOVA) da ruptura das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	414,8673	5	82,97347	20,53	4,39	4,68	0,9448
Resíduo	24,2477	6	4,041288				
Falta ajuste	10,1631	3	3,38771	0,72	9,28	0,08	
Erro Puro	14,0846	3	4,694867				
Total	439,1151	11	39,91955				

ANOVA Modelo Reduzido

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	403,4767	4	100,8692	19,81	4,12	4,81	0,9188
Resíduo	35,6384	7	5,0912				
Falta ajuste	21,5538	4	5,3884	1,15	9,12	0,12	
Erro Puro	14,0846	3	4,6949				
Total	439,1151	11	39,9195				

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.Q. Análise de variância (ANOVA) da estabilidade das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	0,0040	5	0,0008	2,53	4,39	0,58	0,6738
Resíduo	0,0019	6	0,0003				
Falta ajuste	0,0012	3	0,0004	2,00	9,28	0,21	
Erro Puro	0,0007	3	0,0002				
Total	0,0059	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

ANEXO VI.R. Análise de variância (ANOVA) da retrogradação das massas alimentícias sem glúten contendo farinha fosfatada.

Fonte	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado} (p≤0,05)	Fc/Ft	R ²
Regressão	0,0310	5	0,0062	0,19	4,39	0,04	0,1348
Resíduo	0,1993	6	0,0332				
Falta ajuste	0,0668	3	0,0223	0,50	9,28	0,05	
Erro Puro	0,1325	3	0,0442				
Total	0,2303	11					

SQ= soma quadrática, GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática; Fc= F_{calculado}; Ft= F_{tabelado}, R²= coeficiente de determinação.

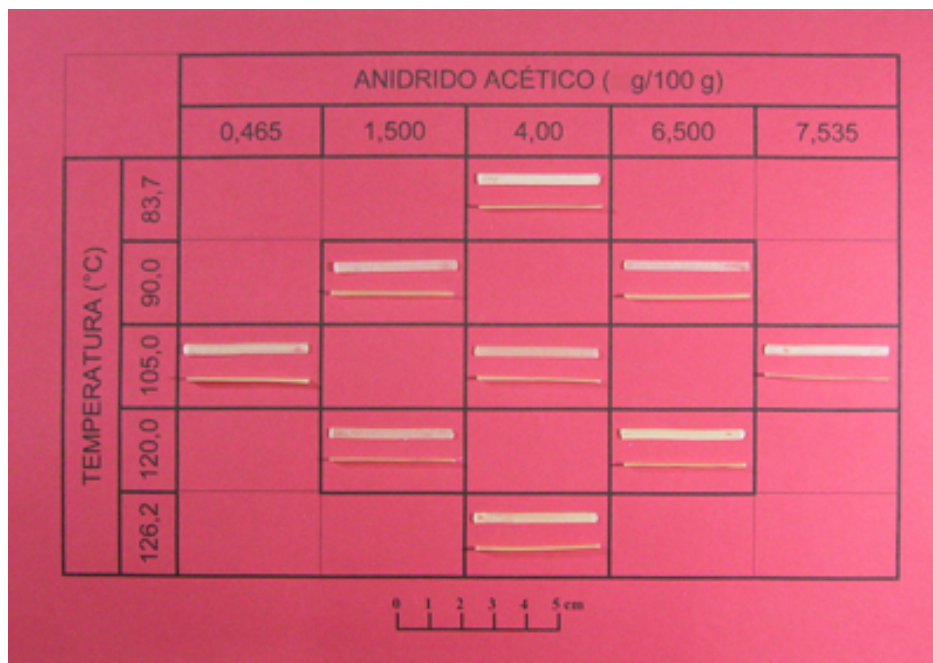


FIGURA DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS DE FARINHA DE ARROZ EXTRUSADA CONTENDO FARINHA DE ARROZ ACETILADA

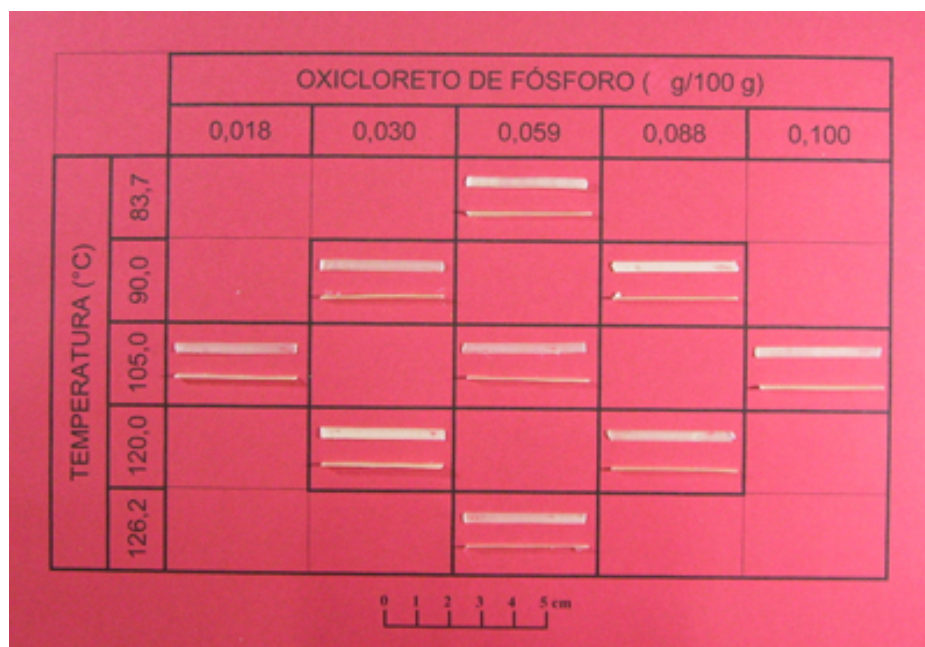


FIGURA DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS DE FARINHA DE ARROZ EXTRUSADA CONTENDO FARINHA DE ARROZ FOSFATADA