

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

Modificações das características de  
gelatinização de farinha de quirera  
de arroz por sais e concentração hi  
drogeniônica.

*Marilena Bezerra Jucá*

Bióloga

Orientador

*Prof. Dr. Ahmed A. El-Dash*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrí  
cola da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Tí  
tulo de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Campinas - S.P. - 1981

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

## ÍNDICE

	Página
Índice de Tabelas .....	i
Índice de Figuras .....	vii
Agradecimentos .....	xiv
Resumo .....	xv
Summary .....	xvii
I. Introdução .....	1
II. Revisão bibliográfica .....	3
A. Produção e beneficiamento do arroz .....	3
1. Produção .....	3
2. Beneficiamento .....	3
B. Farinhas pré-gelatinizadas .....	4
C. Efeito de agentes químicos sobre as caracterís <u>ticas</u> de gelatinização e retrogradação de fari <u>nhas</u> e amidos .....	5
1. Efeito de sais .....	7
2. Efeito de ácidos .....	9
3. Efeito de álcalis .....	13
D. Uso industrial de farinhas e amidos modificados por agentes químicos .....	18
III. Materiais e Métodos .....	21

A. Materiais .....	21
1. Matéria prima .....	21
2. Reagentes .....	21
3. Equipamentos e aparelhos .....	21
B. Métodos analíticos .....	22
1. Determinação da viscosidade de farinha de arroz e farinha pré-gelatinizada de arroz	
2. Determinação do pH .....	23
3. Umidade .....	24
4. Proteína .....	24
5. Cinzas .....	24
6. Gordura .....	24
7. Açúcares redutores e totais .....	25
8. Índices de absorção e solubilidade em água .....	25
C. Métodos experimentais .....	26
1. Modificação das características de gelati nização e retrogradação de farinha de ar roz por sais e variação da concentração hidrogeniônica .....	26
a. Variação da concentração de sais .....	27
b. Variação da concentração hidrogeniôni- ca .....	27
2. Modificação das características de gelati nização e retrogradação de quirera de ar-	

roz por sais e variação da concentração hidrogeniônica, durante o processo de maceração e durante o tratamento hidrotérmico .....	28
a. Variação da concentração de sais .....	28
b. Variação da concentração hidrogeniônica .....	29
IV. Resultados e Discussão .....	30
A. Características da quírrera de arroz .....	30
1. Composição química .....	31
2. Viscosidade .....	31
3. Índice de absorção e solubilidade em água .....	34
B. Efeito de sais e variação da concentração hidrogeniônica nas características de quírrera de arroz .....	34
1. Sistema controle .....	35
a. Efeito de sais .....	35
b. Efeito da concentração hidrogeniônica .....	54
2. Maceração de quírrera de arroz .....	73
a. Efeito de sais .....	76
i. Características dos viscoamilogramas .....	76
ii. Absorção e solubilidade em água.....	90
b. Efeito da concentração hidrogeniônica .....	96
i. Características dos viscoamilogramas .....	96

ii. Absorção e solubilidade em água....	112
iii. Poder redutor .....	118
3. Maceração e tratamento hidrotérmico de <u>qui</u> rera de arroz .....	123
a. Efeito de sais .....	123
i. Características dos viscoamilogramas	123
ii. Absorção e solubilidade em água....	129
b. Efeito da concentração hidrogeniônica.	135
i. Características dos viscoamilogramas	138
ii. Absorção e solubilidade em água....	151
iii. Poder redutor .....	151
V. Conclusões .....	161
VI. Bibliografia .....	164

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
I. Composição química da quirera de arroz .....	32
II. Características de viscosidade de farinha de quirera de arroz .....	33
III. Efeito da concentração de cloreto de sódio so- bre as características de viscosidade de fari- nha de quirera de arroz .....	37
IV. Efeito da concentração de cloreto de sódio so- bre a viscosidade de farinha de quirera duran- te a primeira fase de retrogradação .....	40
V. Efeito da concentração de cloreto de sódio so- bre a segunda fase de retrogradação .....	41
VI. Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade de fa- rinha de quirera de arroz .....	45
VII. Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre a viscosidade de farinha de quirera du- rante a primeira fase de retrogradação .....	50
VIII. Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre a viscosidade de farinha de quirera du- rante a segunda fase de retrogradação.....	51
IX. Efeito do pH ácido sobre as característica de viscosidade de farinha de quirera de arroz....	56

X.	Efeito do pH ácido sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a primeira e segunda fase de retrogradação .....	60
XI.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz ...	65
XII.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de diferente variedade .....	68
XIII.	Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a primeira fase de retrogradação .....	71
XIV.	Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a segunda fase de retrogradação .....	72
XV.	Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	78
XVI.	Efeito da concentração de cloreto de sódio na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação .....	82
XVII.	Efeito da concentração de cloreto de sódio na maceração de quirera durante a segunda fase de retrogradação .....	83
XVIII.	Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	88

XIX.	Efeito da concentração de hidróxido de cálcio na maceração de quirera durante a primeira e segunda fase de retrogradação .....	89
XX.	Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	93
XXI.	Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.....	95
XXII.	Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	99
XXIII.	Efeito do pH ácido na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação .....	102
XXIV.	Efeito do pH ácido na maceração de quirera durante a segunda fase de retrogradação .....	103
XXV.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	107
XXVI.	Efeito do pH básico na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação .....	110
XXVII.	Efeito do pH básico na maceração de quirera durante a segunda fase de retrogradação .....	111



XXVIII.	Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	114
XXIX.	Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	116
XXX.	Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	119
XXXI.	Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	121
XXXII.	Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	126
XXXIII.	Efeito da concentração de cloreto de sódio na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	127
XXXIV.	Efeito de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C ....	132
XXXV.	Efeito da concentração de hidróxido de cálcio na retrogradação das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	133

XXXVI.	Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	134
XXXVII.	Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	137
XXXVIII.	Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	140
XXXIX.	Efeito do pH ácido na retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	142
XL.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	146
XLI.	Efeito do pH básico na retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	148
XLII.	Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	152
XLIII.	Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	154
XLIV.	Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por	

um minuto a 118°C .....	157
XLV. Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	159

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	36
2. Correlação entre a concentração de NaCl e a temperatura inicial da pasta de farinha de quirera de arroz .....	38
3. Efeito da concentração de NaCl sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> fase de retrogradação .....	42
4. Correlação entre a concentração de NaCl e a taxa de retrogradação de farinha de quirera .....	44
5. Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quirera .....	46
6. Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz .....	47
7. Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de diferente variedade nas curvas amilográficas .....	49
8. Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup>	

fase de retrogradação .....	52
9. Efeito da concentração de $\text{Ca(OH)}_2$ sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirera de arroz.	53
10. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	55
11. Efeito do pH ácido sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quirera .....	57
12. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz .....	58
13. Efeito do pH ácido sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> fase de retrogradação .....	61
14. Efeito do pH ácido sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirera de arroz .....	62
15. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	64
16. Efeito do pH básico sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quirera .....	66
17. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz .....	67
18. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz .....	69

19.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de diferente variedade nas curvas amilográficas .....	70
20.	Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> fase de retrogradação .....	74
21.	Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirera de arroz .....	75
22.	Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	77
23.	Correlação entre a concentração de NaCl e a temperatura inicial da pasta .....	79
24.	Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	81
25.	Efeito da concentração de NaCl sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> fase de retrogradação .....	84
26.	Efeito da concentração de NaCl sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera .....	86
27.	Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	87
28.	Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup>	

fase de retrogradação .....	91
29. Efeito da concentração de $\text{Ca(OH)}_2$ sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera .....	92
30. Efeito da concentração de $\text{NaCl}$ sobre o índice de solubilidade em água de quirera macerada a $25^\circ\text{C}$ por 30 minutos .....	94
31. Efeito da concentração de $\text{Ca(OH)}_2$ sobre o índice de solubilidade em água de quirera macerada a $25^\circ\text{C}$ por 30 minutos .....	97
32. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	98
33. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	100
34. Efeito do pH ácido sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> fase de retrogradação .....	104
35. Efeito do pH ácido sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera .....	105
36. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz nas curvas amilográficas .....	106
37. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz .....	109

38.	Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera .....	113
39.	Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	115
40.	Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	117
41.	Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	120
42.	Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos .....	122
43.	Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas .....	125
44.	Efeito da concentração de NaCl na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	128
45.	Efeito da concentração de NaCl sobre a taxa de retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	130
46.	Efeito da concentração de Ca(OH) <sub>2</sub> sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas .....	131



47.	Efeito da concentração de NaCl sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	136
48.	Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas .....	139
49.	Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	141
50.	Efeito do pH ácido na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C .....	143
51.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas .....	145
52.	Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	147
53.	Efeito do pH básico na retrogradação de quirera arroz tratada por um minuto a 118°C .....	149
54.	Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C ...	150
55.	Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C .....	153
56.	Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada	

da por um minuto a 118°C .....	155
57. Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por um mi- nuto a 118°C .....	158
58. Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por um mi- nuto a 118°C .....	160

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ahmed El-Dash, pelo estímulo, dedicação e paciência demonstrados durante a orientação dessa tese.

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

Aos Técnicos e Funcionários da FEA.

A Marlene Oliveira, pela amizade e ajuda.

A Ana Lourdes Gândara, Fernando Martinez, Renato Cruz, Nelson de Oliveira, Wilson Barbosa, Yoon Kil Chang, Jane Palermo, Norma Mancilla, Celina Camargo e César Constantino, como também a todos os colegas dos Laboratórios de Tecnologia de Alimentos e Tecnologia de Cereais.

Ao Luciano Taveira.

Aos meus demais colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O amido, principalmente amido de milho, apesar de seu alto consumo em diversos setores industriais como de alimentos, de papel, de tecidos, etc., é de mais alto custo do que farinha de arroz. Para ampliar a faixa de utilização desta, inclusive em possível substituição ao amido, foi estudado o efeito de sais e concentração hidrogeniônica nos processos abaixo, com obtenção de farinhas com características variadas.

Este estudo foi feito através da variação da concentração de soluções de cloreto de sódio, hidróxido de cálcio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio nos seguintes processos: 1) adição direta de agentes químicos à farinha de quirera de arroz; 2) maceração da quirera a 25°C por 30 minutos, em presença dos agentes químicos e 3) maceração, sob as mesmas condições em conjunto com tratamento com vapor por um minuto a 118°C, em presença dos agentes químicos. Nos dois últimos processos, as amostras foram drenadas, secas e moídas.

As diversas farinhas obtidas foram analisadas através da avaliação das características de viscosidade, absorção de água, solubilidade em água e poder redutor.

Nos três processos, o grau de gelatinização mostrou-se dependente da concentração dos sais e da concentração hidrogeniônica.

O grau de gelatinização foi bastante alterado em pre-

sença de ácido clorídrico, alcançando valores de viscosidade de aproximadamente zero a pH 0,4; 0,7 e 1,0, no primeiro, segundo e terceiro processo, respectivamente, com obtenção de produtos finais com características variadas.

O início do fenômeno de retrogradação foi acelerado em presença dos sais, tanto no primeiro quanto no segundo processo, enquanto o aumento e diminuição da concentração hidrogeniônica atrasou esse fenômeno.

Sob tratamento hidrotérmico e o emprego de ácido clorídrico, a diferentes valores de pH, torna-se possível atingir valores de viscosidade consideravelmente menores que aqueles obtidos somente pelo processo de maceração.

As características da farinha de quírrera de arroz foram marcadamente modificadas pelos processos usados, obtendo-se produtos que poderiam satisfazer as diversas necessidades de utilizações.

## SUMMARY

Starch, principally corn starch, is frequently used in a variety of industries such as food, paper, and textil, but its price is higher than that of rice flour. The salt content and hydrogen-ion concentration of this flour was therefore modified in an attempt to obtain a less expensive product which could find a wider industrial application as well as possibly even serve as a substitute for any starch.

Various concentrations of sodium chloride, calcium hydroxide, hydrochloric acid, and sodium hydroxide solutions were employed in the following processes: 1) direct addition of the chemicals to the broken rice flour; 2) soaking of the broken rice at 25°C for 30 minutes in the presence of the chemicals and 3) soaking in the same conditions as above, followed by a 1 minute treatment with water vapor at 118°C in the presence of the chemicals. In the second and third processes, the samples were drained, dried and milled into flour. The flour obtained were evaluated by the visco-amylograph and by the determination of water absorption, water solubility and chemical reduction power.

In all three processes, the degree of gelatinization depends on the concentration of salts and the hydrogen-ion concentration. The presence of hydrochloric acid produced a very important change in the degree of gelatinization. Viscos-

ities of approximately zero were obtained at pH 0.4, 0.7 and 1.0 for the first, second and third processes, respectively. These processes allow the production of flour with varied properties. In the first and second processes, the presence of salts accelerated the beginning of retrogradation, while both increases and decreases in hydrogen-ion concentration retarded it.

Hydrothermic treatment and the addition of various hydrochloric acid concentrations, make it possible to obtain lower viscosities than does simple soaking. The properties of broken rice flour can thus be modified so as to fulfill certain industrial applications, including some presently restricted to starch.

## I. INTRODUÇÃO

Apesar do alto custo de amidos modificados, estes são bem mais utilizados do que farinhas modificadas. Devido a este alto custo, vários autores tentaram modificar farinhas de cereais. Este fato nos leva a acreditar que farinhas possuem um alto potencial de substituição de amidos modificados, para diversas aplicações.

O processo de modificação de farinhas é dificultado, muitas vezes, pela formação de massa em presença de água, enquanto que amido não apresenta esse problema para o mesmo processo. Esse fato nos propõe a pesquisa de melhor aproveitamento de quírrera de arroz no processo de modificação, com posterior secagem e moagem e obtenção de farinhas com características desejadas para determinada utilização.

Quírrera de arroz, um sub produto do beneficiamento do arroz (cerca de 15% do arroz em casca) (28), embora vendida a preços bastante baixos, em relação ao arroz polido, possui um alto potencial de utilização para a produção de farinhas com diversas características, e que podem sofrer modificações, possibilitando uma alternativa mais nobre para o aproveitamento desse sub-produto.

Para melhor aproveitamento da quírrera de arroz já foi desenvolvido um processo hidrotérmico, para a produção de farinhas pré-gelatinizadas (41). Esse processo, entretanto, é res



trito a uma faixa limitada de gelatinização, que seleciona seu campo de aplicação.

As modificações das características de gelatinização e retrogradação, em paralelo com o processo hidrotérmico, provavelmente aumentarão a faixa de utilização de farinhas, tanto na indústria de alimentos, como também na indústria de papel, tecidos etc.

O emprego de agentes químicos variados, tais como, ácidos, sais, álcalis, açúcares, gorduras, proteínas etc., pode afetar consideravelmente a gelatinização e retrogradação, modificando as características dos produtos finais. A utilização desses agentes químicos em alimentos, tais como produtos panificáveis, alimentos em pasta, sopas etc., está aumentando devido a sua capacidade de modificar a temperatura de gelatinização da pasta, viscosidade etc., principalmente em alimentos que são aquecidos durante o processamento.

Além das utilizações acima citadas, agentes químicos podem ser usados para decompor o amido ao grau desejado, na engomagem de tecidos, indústria de papel, goma de mascar, em lavanderias, poços de petróleo etc.

Este trabalho objetivou a produção e caracterização de farinha de quirera de arroz, sob o efeito de sais e variação da concentração hidrogeniônica, em paralelo com o processo de maceração e tratamento hidrotérmico.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### A. PRODUÇÃO E BENEFICIAMENTO DO ARROZ

O arroz, *Oryza sativa*, L., é o alimento básico de mais da metade da população mundial e em alguns países proporciona mais de 80% da dieta. É classificado como uma das espécies do gênero *Oryza*, pertencente a família Gramíneae (2, 5). É originário do Sudeste Asiático, tendo se expandido pela Índia, África, Oriente Médio e Europa (2, 25).

#### 1. Produção

A produção mundial do arroz em casca, em 1978/79, é estimada pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), em 385,4 milhões de toneladas. O Brasil produziu cerca de 8,0 milhões de toneladas para o mesmo período, correspondente a 20% da produção mundial de cereais, sendo precedido apenas pelo milho (45).

#### 2. Beneficiamento

O grão de arroz consiste basicamente em: casca ou pa-

lha, pericarpo, camada de aleurona, germe e endosperma. A maior e mais importante fração é o endosperma, que representa 89-94%, do peso total, sendo constituído principalmente por amido (cerca de 90%), proteína e açúcares (25, 27, 54).

No beneficiamento do arroz, há remoção da matéria estranha, descascamento, polimento e classificação por tamanho (63). Durante a etapa de polimento, ocorre quebras de aproximadamente 15% do arroz beneficiado, com obtenção de "quirera de arroz".

#### B. FARINHAS PRÉ-GELATINIZADAS

A gelatinização é o resultado de modificações estruturais de natureza físico-química, sofridas pelos grânulos de amido, que permite uma hidratação e um entumescimento irreversível dos grânulos, com conseqüente aumento da viscosidade (4, 46). Farinhas pré-gelatinizadas podem ser obtidas através do aquecimento de farinha ou quirera, em presença de adequada quantidade de água. Conseqüentemente, ocorre a gelatinização do amido, que é o constituinte básico de farinha (cerca de 90% do peso seco da quirera de arroz) (27).

Para a obtenção de farinhas pré-gelatinizadas, existem vários processos, como: extrusão, secadores de rolos, cilindros aquecidos, processo hidrotérmico etc. (3, 49, 51). Amido, pode também ser gelatinizado através do uso de agentes quí

nicos, como álcalis.

Segundo Deobald (16), o uso de farinhas no desenvolvimento de novos produtos com propriedades funcionais variadas e específicas aplicações, está baseado na expansão do mercado de farinhas pré-gelatinizadas. Farinha de arroz, produzida a partir de quirera, de maneira a satisfazer necessidades específicas de determinado consumidor, é comercializada em pequena escala, embora encontre variadas aplicações.

Além das diferenças entre farinha de arroz, associada com a variedade, outras modificações podem ser induzidas pelo processamento, antes da moagem (16).

Farinhas e amidos pré-gelatinizados formam géis à temperatura ambiente, sendo usados principalmente como espessantes, melhoradores de aparência e textura, protetor contra rancidez, como em alimentos instantâneos prontos para servir após mistura com água fria (44, 56).

#### C. EFEITOS DE AGENTES QUÍMICOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DE FARINHAS E AMIDOS

O amido, em suspensão, em seu estado natural, não apresenta inchamento dos grânulos; formação de gel e sua viscosidade é bastante baixa. Ao elevar-se a temperatura, os grânulos começam a inchar-se e tornam-se solúveis. Ao esfriar-se nova-

mente a solução, há formação de gel, por efeito de retrogradação da amilose e alguma amilopectina, aumentando a viscosidade. Tendo-se amido modificado em suspensão aquosa à temperatura ambiente, os grânulos se incham, o amido apresenta solubilização, e, conseqüentemente, uma maior ou menor viscosidade, segundo o grau de inchamento e/ou modificação (30, 32, 35).

A maioria das formas de amidos usados industrialmente pode ser agrupada em cinco classificações gerais, baseadas no tipo de produto usado. Estas incluem, amidos gelatinizados por atrito mecânico, pelo processo hidrotérmico, amidos modificados quimicamente, produtos de hidrólise e frações de amido. As modificações do amido se baseiam principalmente na presença de grupos hidroxil. O grupo hidroxil é um dos grupos funcionais mais reativos e versáteis. Desde que muitas unidades de D-glucopiranosose, no amido, tem um grupo hidroxil nas posições 2, 3 e 6 de cada molécula de D-glucose, o potencial de reatividade é alto. Para uso industrial, esta reatividade é limitada pela natureza granular do amido e a associação das moléculas dentro dos grânulos, que reduz consideravelmente seu potencial para reações práticas (38).

Apesar de amidos modificados terem sido bastante estudados, há muito pouca literatura referente a farinhas modificadas. Basicamente, farinhas modificadas e farinhas pré-gelatinizadas, podem ser analisadas por vários métodos analíticos, através da avaliação do grau de modificação do amido (12).

Mangels e Bailey (35), estudando o efeito de diversos agentes químicos sobre a gelatinização de amido de trigo, observaram que o grau de modificação está relacionado com a espécie de agente químico e com sua concentração. Certos íons aceleram o entumescimento dos grânulos de amido, reduzindo a temperatura de gelatinização; este efeito depende das proporções relativas entre amido, água e agente químico (14, 32, 55).

O emprego de sais, ácidos, álcalis, açúcares, gorduras, proteínas etc., pode afetar consideravelmente a gelatinização e retrogradação, modificando as características dos produtos finais (6, 7, 20, 42, 43, 53).

#### 1. Efeito de sais

Ganz (21) observou que cloreto de sódio pode ser usado para retardar o inchamento dos grânulos de amido. O pico de viscosidade de amido foi marcadamente aumentado, e associou esse aumento com a manutenção da integridade dos grânulos.

A molécula de amido pode ser vista como consistindo substancialmente de um centro carbono-oxigênio, coberto por uma camada de átomos de hidrogênio. Uma carga negativa tenderá a atrair os prótons sobre a superfície da molécula, separando-os e carregando negativamente o centro da molécula de amido. Então, em soluções de sais, com formação de íons, as moléculas de amido terão uma maior carga negativa do que normalmen

te, devido a esta separação de prótons. Estatisticamente, os anions dos eletrólitos tenderão a ligar-se na superfície da molécula de amido e manter uma alta carga negativa. Maior solubilidade resulta da repulsão entre moléculas de amido semelhante<sub>mente</sub> carregadas e da agregação de dipolos de água em torno das moléculas de amido. Portanto, à medida que a polaridade da carga iônica diminui, tem-se um menor efeito de solubilização e menor hidratação do íon. Quando o íon é completamente simétrico, e de relativa baixa densidade de carga superficial ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ), este é recoberto por uma estreita camada de moléculas de água e a grande quantidade de eletrólitos precipita o amido pelo decréscimo na atividade de água, isto é, pelo efeito de desidratação (39).

Um significativo aumento no pico de viscosidade máxima e temperatura de gelatinização de amido de trigo foi observado, quando a concentração de cloreto de sódio aumentou de 1,0 a 3,5%. Acima dessa concentração, nenhum pico foi observado e a retrogradação foi diminuída consideravelmente, em relação ao controle (15, 21).

Amido ceroso de milho não foi alterado em presença de cloreto de sódio 2,5%, como observado na curva de viscosidade da pasta. Entretanto, o pico de viscosidade da pasta de amido não ceroso de milho foi aumentado (21). Cloreto de sódio, aparentemente, tem efeito sobre carboximetilcelulose (CMC). Sem a adição de CMC, o pico de viscosidade aumentou com o aumento da concentração de cloreto de sódio, até 3,5%. Quando foi adi

cionado CMC à solução amido de trigo- NaCl, o pico de viscosidade do amido, em presença de 2,0% de cloreto de sódio foi maior que a 3,0% (15).

A retrogradação de amido de milho em solução, foi pesquisada, estando em função da composição e concentração eletrolítica. Os efeitos dos anions seguem a série liotrópica, com retrogradação em aproximada ordem decrescente:  $\text{CNS}^-$ , ( $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ),  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ . Cations também tendem a seguir a série liotrópica:  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ . O aumento da concentração de muitos sais (exceto para NaF e  $\text{MgSO}_4$ ) resulta no decréscimo da precipitação de amido. Este efeito de sais é aumentado, se adicionado antes do aquecimento, então restringindo a intensidade de gelatinização (39).

Em geral, há um progressivo efeito na clássica série liotrópica de anions sobre as propriedades de gelatinização e retrogradação de amido de trigo e milho. Os efeitos de cations estudados foram muito variados, mas em muitos casos, insignificante (37).

## 2. Efeito de ácidos

A modificação ácida do grânulo de amido ocorre em dois estágios; um rápido ataque sobre as regiões amorfas, seguida por um menor ataque sobre as áreas mais cristalinas. Conseqüentemente, ocorre hidrólise nas áreas intermicelares mais acessíveis



veis dos grânulos, enfraquecendo a rede de ligações internas. Essa rede de ligações, formada por ligações de hidrogênio (ligações fracas), é rompida inicialmente, com subsequente rompimento das ligações glicosídicas da amilose e amilopectina (8).

Através de modificação ácida do amido, observa-se o que é considerado uma despolimerização moderada, suficiente para enfraquecer os grânulos de amido e ajudar no seu inchamento e rompimento (8). O tamanho do grânulo de amido e sua capacidade de inchamento são alterados, sendo dependente da concentração de ácido e espécie de amido (36). O tamanho e estrutura granular também desempenham um maior papel na cinética de reação de modificação ácida (60).

Blinc *et al.* (11), estudando o efeito de ácidos em amido de batata, milho e trigo, observaram que os tratamentos ácidos diminuiu o poder de inchamento e aumentou a solubilidade.

Uma maior resistência a hidrólise ácida de amido de arroz foi reportada por BeMiller (8), quando comparada a amido de batata, milho, trigo e sorgo. Este autor concluiu que amido de batata é hidrolisado por ácido clorídrico diluído, produzindo D-glucose, no início, depois maltose e em seguida maltotriose. Isto indica que as ligações glicosídicas terminais são mais rapidamente hidrolisadas.

O conteúdo de amilose de farinhas modificadas por ácido não variou consideravelmente (48) e amilopectina foi preferencialmente degradada (8).

Pesquisas estão sendo feitas para obter-se condições

ótimas de estabilidade da pasta de farinhas modificadas por ácido, para determinada viscosidade do produto final. A viscosidade da pasta de amido e farinha não modificada é demasiado alta para serem empregados, onde pastas com grande quantidade de sólidos são requeridas, como por exemplo, na fabricação comercial de papel. Apesar do maior consumo de amido modificado por ácido pelas indústrias de papel, adesivos etc., farinha modificada por ácido apresenta maior estabilidade da viscosidade da pasta (29, 48).

A viscosidade da pasta de farinha de trigo modificada por HCl 1,3 a 1,6%, foi reduzida com o aumento da temperatura. Quando farinhas modificadas por ácido são aquecidas, apresentam menor viscosidade, quando comparadas a amido, sob as mesmas condições (29, 31, 48). O comportamento dessas farinhas assemelha-se ao do amido oxidado por hipoclorito (23).

Amidos de batata, milho e trigo, modificados por ácidos mostraram alta temperatura de gelatinização (11).

Ferrara (19), pesquisando a modificação ácida de amidos e farinhas com HF e pelo menos um outro ácido mineral, verificou que a viscosidade da pasta de farinha de sorgo foi marcadamente reduzida. O intervalo de tempo em que a viscosidade foi reduzida, também foi consideravelmente reduzido.

Comparada a viscosidade de amido modificado por ácido, a viscosidade da pasta de farinhas modificadas por ácido eleva-se lentamente com o aumento da concentração de sólidos (47).

Baixa viscosidade foi obtida pelo aquecimento de amido com ácidos inorgânicos não voláteis ( $H_3PO_4$ ) e compostos orgânicos, com uréia, em um estado substancialmente seco a  $125^\circ C$  por 1,0 hora. Produtos semelhantes são obtidos com amido de batata oxidado, amido ceroso de milho, amido de trigo hidroxilado e amido de mandioca acetilado (57).

A modificação ácida de farinha depende marcadamente da sua composição e em particular, do conteúdo de umidade, proteínas, açúcares, como também da espécie de farinha (31, 48).

Lancaster *et al.* (31) pesquisando farinha de trigo, mostraram dois extremos, usando HCl 12,0 N. Quando a farinha foi pré-seca a 3,0% de umidade, o ácido não foi bem absorvido, e a reação foi muito lenta. Portanto, a umidade da farinha varia o tempo de reação e a capacidade de absorção de ácido.

Modificação ácida de farinhas de cereais é dificultada pela presença de vários componentes, como proteínas, que têm um efeito marcante sobre a velocidade de reação, como também sobre a qualidade do produto final. Apesar dessas dificuldades, farinhas foram modificadas com material economicamente viável para a produção de adesivos, tecidos etc. Quando o conteúdo de proteína aumenta, maiores quantidades de ácido são requeridas para obter-se produtos com viscosidade semelhante a viscosidade de pastas cozidas (48). As proteínas de farinhas de cereais têm função tamponante em soluções de farinhas (31). Dados obtidos demonstram que proteína absorve mais ácido do que amido, para alcançar uma mesma velocidade de reação (30).

Whistler e Johnson (62) observaram que sob hidrólise ácida, a taxa de retrogradação de amilose de batata e milho, aumenta a um máximo e então decresce continuamente. Máxima retrogradação de ambas as amiloses parecem ocorrer a uma mesma viscosidade.

Rankin *et al.* (48) observaram que farinhas podem ser modificadas por ácido para produzir pastas com viscosidade relativamente estável, sem considerável variação na quantidade de amilose. Esta observação proporciona uma maior força do filme e conseqüente melhoramento da força do papel.

Farinhas modificadas por ácido são preferidas para a elaboração de papel de melhor qualidade por apresentarem mais baixo teor de açúcares. Açúcares redutores provocam baixa força adesiva, têm pobres propriedades coloidais, com baixa adesão ao papel (48).

### 3. Efeito de álcalis

Substâncias alcalinas podem ser usadas para modificar o amido, à temperatura ambiente, obtendo-se amido solúvel(28).

A gelatinização a frio de amido em álcali aquoso depende das quantidades relativas de cada um dos componentes presentes: água, álcali e amido, da temperatura e da presença ou ausência de sais neutros (9, 10). Um aumento adicional na reatividade de amido em álcali aquoso é obtido pela adição de sais

neutros, especialmente sulfato de sódio (50). Os grânulos de amido adsorvem álcali e gelatinizam-se quando a quantidade de álcali adsorvida escede uma concentração crítica (33).

A natureza de pastas alcalinas de amido é essencialmente determinada pela quantidade e distribuição de micelas estáveis nos grânulos de amido, com respeito a turbidez, capacidade de inchamento e viscosidade nas propriedades de grânulos de amido inchado. As micelas fracas são consideradas um fator limitante na concentração crítica de álcali, para pastas. Grânulos de amido inchados, em soluções alcalinas de hidróxido de sódio, resultam numa maior transparência, representada pelo decréscimo na turbidez da suspensão. A variação na turbidez, depende do tempo e da espécie de amido (55).

Observações microscópicas de contraste de fase mostraram que a fração sedimentária de amido inchado por álcali está na forma granular de um gel. Dados obtidos indicam que o tratamento de hidróxido de sódio 0,2 N a 30°C, por 2,5 horas apresentam essencialmente o mesmo efeito do cozimento sob pressão a 125°C por 2,0 horas, sobre os grânulos de amido (55).

O efeito de álcalis sobre grânulos de amido de arroz, durante sua purificação foi estudado por Yamamoto *et al.* (64). Durante o tratamento alcalino por 3,0 horas, 98% de proteína, 90% de lipídios e 85% de cinzas foram removidos através de lavagem. Grânulos de amido, obtidos a alta temperatura, e com várias lavagens com solução alcalina, tenderam a um rápido aumento na viscosidade depois da gelatinização, comparado com o

pequeno aumento da viscosidade em amidos preparados a baixa temperatura e menor número de lavagens alcalinas.

Quando amido é tratado com soluções alcalinas, livres de oxigênio, à temperatura ambiente, as moléculas de amilose e amilopectina devem sofrer degradação alcalina, com remoção de unidades de glucose, do final redutor, simultâneo a seu rearranjo, para formar principalmente D-isossacarinos. Em presença de oxigênio dissolvido, ácidos serão produzidos, de unidades de D-glucose, internas, por causa da cisão alcalina das cadeias, seguindo oxidação, com reação rápida (9). Birch *et al.* (10) mostraram que amido de arroz gelatinizado libera amilose a menores concentrações do que amido de arroz não gelatinizado.

Em condições normais de laboratório, a decomposição alcalina de polissacarídeos, em ausência de oxigênio, à temperatura menor que 100°C, é uma reação lenta. Em soluções alcalinas aeróbicas, amilose não é degradada. Entretanto, quando amilose é tratada com solução de hidróxido de sódio, aerobicamente, a 100°C, por 20,0 horas, 1,4 equivalentes de ácido por mol de resíduo de D-glucose são produzidos. A degradação alcalina cessa depois de cerca de 20,0 horas, quando 50-60% de amilose é degradada. Soluções de hidróxido de sódio, a quente, produzem mais ácidos, com menos que seis carbonos. Outros produtos evidenciados foram glicolato e 2-deoxi-D-tetronato, com subsequente produção de formiato. A formação de ácido láctico é favorecida pelas mais altas temperaturas, provavelmente por

uma condensação aldólica reversa. Amilose não é completamente convertida a ácidos por causa da ocorrência da parada de reação, em que o grupo hidroxil C-3 é eliminado do final redutor, com formação de uma cadeia de amilose álcali-estável, com uma unidade final de ácido meta-sacarínico (9).

Acredita-se que amilopectina seja a fração de amido estável a álcali. Somente uma pequena quantidade de ácidos é produzida em solução de hidróxido de potássio 1,0 N, livre de oxigênio, à temperatura ambiente, durante um período de 54,0 dias. Pela baixa produção de ácidos, pela amilopectina, a variação no poder redutor é pequena, amilopectina é chamada fração álcali-estável, embora seja menos estável em relação a seu peso molecular, que é rapidamente reduzido (9).

Amidos oxidados por hipoclorito alcalino, que já foram parcialmente degradados por álcali, são mais resistentes a degradação alcalina do que amidos não modificados, e a labilidade álcali decresce lentamente com o aumento da oxidação, devido a oxidação resultante de finais redutores (9).

Erlander *et al.* (17) estudaram o comportamento da amilose em soluções alcalinas aquosa. A transmissão de hélice-a-hélice da molécula de amilose, em soluções de hidróxido de potássio, a pH 12,0 foi investigada por medidas de viscosidade intrínseca, em presença e ausência de sais. Os resultados indicam a ocorrência de carga negativa sobre a amilose, em presença de KOH, a concentrações acima de 0,88 M, concluindo que, a redução de carga é causada por tornar os radicais (RO<sup>-</sup>) insq

lúveis, e não pelo fenômeno de reversão de cargas. Mostraram também que íons  $\text{Na}^+$  produzem os mesmos efeitos em menor conc. do que íons  $\text{K}^+$ .

Álcalis causam a destruição de açúcares redutores, mas não exercem efeito sobre glicosídeos, éteres e acetais de açúcares. Reagem com esterres de açúcares, removendo o grupamento ester (saponificação), produzindo o açúcar livre. Sob condições anidras, álcali pode causar a remoção catalítica dos grupamentos éster, sem consumo de álcali. Sob condições aquosas, entretanto, o consumo de álcali depende do número equivalente de grupamentos éster no derivado de açúcar e pode ser usado na determinação da estrutura de moléculas de açúcar parcialmente esterificadas. Álcalis também exercem efeito sobre açúcares, na catálise de mutarrotação, enolização e isomerização de açúcares e na formação de ácidos sacarínicos (58).

As reações intrínsecas de açúcares são mutarrotação, enolização e isomerização, desidratação e fragmentação, formação de anidrido e polimerização. A pH alcalino, mutarrotação, enolização e formação de ácidos sacarínicos são altamente aceleradas. A formação de ácidos sacarínicos e 5-(hidroxi)-metilfurfural são exemplos de possíveis reações de desidratação e fragmentação. Subseqüentemente, os produtos de desidratação e fragmentação de açúcares polimerizam-se para produzir compostos de alto peso molecular (glucanas). Quando estes compostos apresentam cor amarela a marrom, e são acompanhados de produtos de degradação com sabor e aroma característico, são conhe-



cidos como caramelos (58).

#### D. USO INDUSTRIAL DE FARINHAS E AMIDOS MODIFICADOS POR AGENTES QUÍMICOS

Na modificação química de amido, uma pequena alteração na estrutura molecular é suficiente para causar uma drástica mudança nas propriedades. Em muitos casos, a química detalhada envolvida na conversão é complexa e somente parcialmente conhecida. Os tipos de amidos modificados mais freqüentemente usados na indústria de alimentos são: amidos modificados por ácido, amidos oxidados e derivados químicos de amido (34).

A viscosidade da pasta quente de amido é reduzida, sob modificação ácida. Estas pastas formam géis mais firmes do que aquelas de amido não modificado. Por esta razão, amidos modificados por ácidos são especialmente adequados para a preparação de balas de goma e similares. São também usados como ingrediente de casquinha de sorvete e "wafers". Amidos oxidados são úteis nas operações de alimentos enlatados por apresentarem uma maior resistência a quebra, por ação mecânica. São também usados na preparação de sopas, molhos e outros produtos alimentícios em que alto poder espessante é desejado (34, 47).

Os grupos hidroxil do amido podem ser convertidos a ésteres e éteres- derivados químicos que têm propriedades completamente diferentes daquelas do material sem modificação. Co

mercialmente, amidos derivados quimicamente, retêm a forma original do grânulo e contêm somente uma pequena proporção de grupamento éster e éter. Um dos mais úteis grupos de amido quimicamente modificados, para uso alimentício são os amidos com ligações cruzadas, através de reagentes polifuncionais. Esses resistentes produtos são usados principalmente na esterilização de luvas cirúrgicas, como também em enlatados e outros processos, onde cozimento prolongado ou agitação são empregados. Evans (18) publicou uma lista de patentes revelando reagentes e processos para a obtenção de amidos com ligações cruzadas. Amidos estáveis a altas temperaturas e resistentes a forças mecânicas e variações de pH, ideais para alimentos esterilizados são também obtidos pelo tratamento com fosfatos e outros agentes capazes de formar ligações cruzadas (24).

Além do uso na alimentação humana (6, 7, 20, 42, 43,53), amidos e farinhas modificadas podem ser usados em vários setores industriais, tais como, adesivos, tecidos, papel, detergentes, medicamentos etc. (8, 24, 28, 52, 59).

Amidos tratados em soluções ácidas ou alcalinas apresentam propriedades características, tais como, baixa viscosidade da pasta quente, como resultado do rompimento da rede polimérica (30, 59). Amidos modificados por ácido são largamente usados na indústria de papel e engomagem de tecidos (59). As técnicas de degradação alcalina foram pouco usadas na indústria de amido, como também pouco estudadas (9). Foi sugerido que agentes de superfície ativa, alcalinos, podem ser usados

para decompor o amido ao grau desejado no acabamento textil (32).

Amidos modificados podem ser usados para aumentar a força do papel, sendo empregado principalmente como preenchedor de fibras, tornando-o menos permeável. Necessárias mudanças, além das limitações físicas de equipamento na indústria de papel, requer uma modificação na pasta de amido (40, 47).

Para uso como agente de revestimento na indústria de papel, amido de milho é o produto mais largamente usado. Amidos de mandioca, batata e trigo são também usados, particularmente em áreas onde são economicamente favoráveis. Amidos são convertidos por enzimas a uma baixa viscosidade e amidos oxidados ou hidroxietil são também largamente usados (40).

Várias viscosidades de amidos modificados são necessárias para preencher a larga faixa de solicitações. Em produtos ligeiramente oxidados pode-se encontrar baixo conteúdo de sólidos e alta viscosidade, enquanto que, relativamente, produtos altamente oxidados terão alto conteúdo de sólidos e baixa viscosidade (40).

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### A. MATERIAIS

##### 1. Matéria-prima

Quirera de arroz, variedade IAC- 420, safra 1978, pro  
cedente da região de Bariri (SP).

##### 2. Reagentes

Os reagentes usados para tratamento e análise das amos  
tras estão de acordo com o grau de pureza exigido pelas especii  
ficações dos métodos.

##### 3. Equipamentos e aparelhos

Moinho Brabender, modelo Quadrumat Senior.

Autoclave Dixie Canner Equipament Co., modelo RD- TI- 3,  
provida de sistema de programador digital, produzido pela  
"Taylor Instruments Co."

Determinador de umidade, semi automático Brabender.

Banho-maria, com controle de temperatura.

Viscoamilógrafo Brabender.

Vidraria e outros equipamentos e aparelhos comuns de laboratório.

## B. MÉTODOS ANALÍTICOS

### 1. Determinação da viscosidade de farinha de arroz e farinha pré-gelatinizada de arroz

Para a determinação da viscosidade, foi usado o viscoamilógrafo Brabender. Foi tomado como padrão para todas as amostras, 56, 25 gramas de farinha com base de 14% de umidade. As amostras de farinha foram misturadas e homogeneizadas com 450 ml de água destilada e levadas ao viscoamilógrafo, para obtenção das curvas correspondentes. No ciclo de aquecimento, a temperatura inicial de 25°C foi aumentada de 1,5°C por minuto até atingir 95°C. Esta temperatura foi mantida por 20 minutos e, em seguida, foi feito o ciclo de resfriamento de 95°C a 50°C, com diminuição da temperatura de 1,5°C por minuto. A velocidade de agitação foi mantida a 75 rpm, durante todo o processo de obtenção dos viscoamilogramas. Para avaliação dos viscoamilogramas, foram usadas as seguintes medidas:

Temperatura inicial da pasta : é a temperatura da sus

pensão, expressa em °C, na qual se observa um aumento da viscosidade, durante o ciclo de aquecimento.

Temperatura de viscosidade máxima : é a temperatura, expressa em °C, correspondente ao valor máximo de viscosidade, durante o ciclo de aquecimento.

Tempo para alcançar a viscosidade máxima : é o tempo gasto, em minutos, necessários para atingir a viscosidade máxima.

Viscosidade máxima : é o valor máximo de viscosidade, alcançado durante o ciclo de aquecimento, expresso em Unidades Amilográficas (U.A.).

Viscosidade a 95°C : é o valor da viscosidade, expresso em U.A., quando a temperatura da pasta atinge 95°C.

Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante: é o valor da viscosidade, em U.A., após 20 minutos a 95°C.

Viscosidade final a 50°C : é o valor da viscosidade, em U.A., ao final do ciclo de resfriamento, correspondente a temperatura de 50°C.

## 2. Determinação de pH

O pH das soluções foram determinados através do uso do potenciômetro, à temperatura ambiente (25°C).

### 3. Umidade

O teor de umidade de quíler de arroz sob maceração foi determinado de acordo com o método 44-18 da AACC (1), com dois estágios. Para amostras de farinha, empregou-se o Semi-automatic Moisture Tester Brebender, durante 1,0 hora a 130°C.

### 4. Proteína

O conteúdo de proteína foi determinado através da determinação do nitrogênio, pelo método de Kjeldahl, descrito pela AACC, nº 46-10 (1). Foi calculado, multiplicando-se o conteúdo de nitrogênio pelo fator 5,94 (26).

### 5. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado por calcinação das amostras em mufla, por 2,0 horas a 600°C, de acordo com o método 08-03 da AACC (1).

### 6. Gordura

Foi determinada após a extração contínua com éter de

petróleo em extrator Goldfish, conforme o método 30-20 da AACC (1).

#### 7. Açúcares redutores e totais

Para a determinação de açúcares redutores usou-se o método colorimétrico de Somogy-Nelson e para açúcares totais, o método colorimétrico fenol-sulfúrico (22). Os resultados foram expressos em grama de glucose por 100 g de farinha, em base seca.

#### 8. Índices de absorção e solubilidade em água

Os índices de absorção e solubilidade em água das amostras, foram determinados empregando-se a metodologia descrita por Anderson *et al.* (3): uma amostra de farinha de 2,5 g (tamanho de partícula menor que 150 $\mu$ ) é suspensa em 30 ml de água destilada a 30°C, em um tubo de centrífuga de 50 ml, previamente pesado. A suspensão é mantida a 30°C por 30,0 minutos, sendo submetida a agitação intermitente, durante este período. Em seguida, a suspensão é centrifugada a 3000.G, por 10 minutos, o sobrenadante é cuidadosamente separado e o peso do resíduo sólido é determinado. O sobrenadante é evaporado em estufa a 150°C, até peso constante e pesado.



O índice de absorção de água é expresso como a relação entre o peso de resíduo e o peso seco da amostra, ao qual se subtrai o peso do resíduo de evaporação do sobrenadante.

$$IAA = \frac{\text{peso do resíduo de centrifugação}}{\text{peso seco da amostra} - \text{peso do resíduo de evaporação}}$$

O índice de solubilidade em água é expresso como a relação entre o peso do resíduo de evaporação e o peso seco da amostra.

$$ISA = \frac{\text{peso do resíduo de evaporação}}{\text{peso seco da amostra}}$$

### C. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 1. Modificação das características de gelatinização e retrogradação de farinha de arroz por sais e variação da concentração hidrogeniônica

Para obtenção de farinha de arroz, todas as amostras de quirera de arroz foram moídas em moinho de cilindros Brabender, modelo Quadrumat Senior, passando pelas secções de quebra e re

dução. O tamanho das partículas da farinha obtida é menor que 150u. O sistema a seguir, isto é, a adição de sais e soluções ácidas e alcalinas a farinha de quirera de arroz e imediata de terminação das características de viscosidade, foi tomado como sistema controle.

a. Variação da concentração de sais

Para estudar o efeito da adição de sais nas características dos viscoamilogramas em farinha de quirera de arroz, foram preparadas misturas de farinha (56,25 g, base de 14% de umidade), água destilada (450 ml) e cloreto de sódio ou hidróxido de cálcio. As concentrações de sais foram calculadas em relação a quantidade de farinha na base de 14% de umidade. Características de viscosidade foram determinadas de acordo com o procedimento descrito na secção B.1.

b. Variação da concentração hidrogeniônica

Tomando-se como padrão 56,25 gramas de farinha (base de 14% de umidade) e 450 ml de soluções de diferentes concentrações de ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram determinadas as características de viscosidade, de acordo com o procedimento descrito na secção B.1.

2. Modificação das características de gelatinização e retrogradação de quirera de arroz por sais e variação da concentração hidrogeniônica, durante o processo de maceração e durante o tratamento hidrotérmico

Amostras de 1,0 kg de quirera de arroz foram maceradas em 2,0 litros de soluções aquosas de sais, ácido e álcali. A maceração foi feita por 30 minutos a  $25 \pm 1,0^\circ\text{C}$ , sem agitação. Em seguida, as amostras foram divididas igualmente, sendo uma parte submetida a secagem e a outra, a tratamento hidrotérmico e, subsequente secagem. O tratamento hidrotérmico foi realizado com vapor sob pressão ( $1,94 \text{ kg/cm}^2$ ) em autoclave Dixie Canner, previamente programada para alcançar  $118^\circ\text{C}$  em 3,0 minutos e liberação automática de vapor por 1,0 minuto.

Imediatamente após o tempo de maceração e tratamento hidrotérmico, as amostras foram drenadas em peneiras (40 x 25 cm) com malha de 1,0 mm, secadas em estufa com circulação forçada de ar, por 14-18 horas e submetidas a moagem, de acordo com o procedimento descrito na secção C.1.

a. Variação da concentração de sais

O efeito de sais sobre as características de gelatinização e retrogradação de quirera de arroz, durante a maceração e durante o tratamento hidrotérmico foi estudado através da va

riação da concentração de cloreto de sódio e hidróxido de cálcio. As concentrações das soluções foram:

Cloreto de sódio- 3,54; 7,09; 10,63; 17,72 e 28,35%.

Hidróxido de cálcio- 55,0 e 110,0 ppm.

b. Variação da concentração hidrogeniônica

Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram preparadas, de modo a obter-se diferentes concentrações hidrogeniônicas. Essas soluções foram adicionadas a quirera de arroz e deixadas em maceração, seguindo o procedimento da seção C.2.

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da adição de sais e variação da concentração hidrogeniônica sobre as características de viscosidade de quirera de arroz foi estudado de três maneiras distintas; primeiramente pela adição direta de sais, soluções ácidas e alcalinas sobre a farinha de quirera (sistema controle), depois pela maceração da própria quirera em soluções salinas, ácidas e alcalinas, e finalmente, pelo tratamento hidrotérmico da quirera macerada anteriormente em presença dessas soluções. Este estudo também visou a influência da concentração de sais e da concentração hidrogeniônica, em cada processo. A caracterização da quirera de arroz tornou-se necessária neste estudo, para comparação e controle dos resultados. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

##### A. CARACTERÍSTICAS DA QUIRERA DE ARROZ

Quirera de arroz, usada como matéria-prima nesse estudo, foi caracterizada, química e fisicamente.

## 1. Composição química

A composição química da quirera de arroz é apresentada na tabela I. Foi caracterizada pelo seu alto teor de carboidratos e seu baixo teor de gordura e cinzas. O conteúdo de umidade era 12,7% e o pH 6,1. Os resultados obtidos, em base seca, estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (13, 27, 61).

## 2. Viscosidade

As características de viscosidade de farinha de quirera de arroz são apresentadas na tabela II. O início de gelatinização ocorreu a uma temperatura de 73°C, observado por um aumento da viscosidade, que alcançou um valor máximo de 710 unidades amilográficas (U.A.) a uma temperatura de 94,75°C, com entumescimento máximo dos grânulos de amido. Mantendo a temperatura a 95°C, por 20 minutos, ocorreu uma queda da viscosidade, até um valor de 380 U.A., ao final deste período. Em seguida, durante o ciclo de resfriamento, houve um aumento da viscosidade, atingindo 1500 U.A. a 50°C, devido ao fenômeno de retrogradação. Esse fenômeno foi caracterizado por duas taxas de inclinação da curva de viscosidade. A primeira, apresentou um rápido aumento de 32,4 U.A./min., quando a temperatura foi diminuída de 83,75°C a 77,00°C, com maior retrogradação. Na

TABELA I

Composição química da quirera de arroz<sup>1</sup>

Componente	%
Proteína (N x 5,94)	11,69
Cinza	0,75
Gordura	0,64
Carboidratos <sup>2</sup>	86,92

<sup>1</sup> os resultados são expressos em base seca.

<sup>2</sup> foi obtido por diferença.

TABELA II

Características de viscosidade de farinha de quirera de arroz

Característica	Valor
Temperatura inicial da pasta (°C)	73,00
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	94,75
Viscosidade máxima (U.A.)	710
Viscosidade a 95°C (U.A.)	710
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	380
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	1500
Taxa de retrogradação no intervalo de temperatura de:	
83,75 - 77,00 (U.A./min.)	-32,40
68,00 - 50,00 (U.A./min.)	-16,80



segunda fase, a viscosidade aumentou gradualmente com uma inclinação de 16,8 U.A./min., quando a temperatura foi diminuída de 68,0°C a 50,0 °C.

### 3. Índice de absorção e solubilidade em água

A farinha de quirera de arroz apresentou um valor de índice de absorção de água de 2,8, indicando uma capacidade de absorção de água de aproximadamente 1,8 vezes o seu peso seco. O valor de índice de solubilidade em água é da ordem de 2,5. Estes baixos valores demonstram o baixo conteúdo de material solúvel em água da quirera de arroz.

#### B. EFEITO DE SAIS E VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA NAS CARACTERÍSTICAS DE QUIRERA DE ARROZ

Foi estudado o efeito da adição de diversas concentrações de cloreto de sódio e hidróxido de cálcio, como também o efeito da concentração hidrogeniônica, do pH 0,7 a 13,3 sobre as características de viscosidade de suspensões de farinha de quirera.

## 1. Sistema controle

O sistema controle (farinha de quirera, água e agente químico) foi usado para melhor avaliação dos resultados obtidos.

### a. Efeito de sais

O efeito da adição de diversas concentrações de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz é apresentado na figura 1 e analisado na tabela III. Observou-se um aumento proporcional da temperatura inicial da pasta com o aumento da concentração de cloreto de sódio. A correlação linear, existente entre a concentração de cloreto de sódio e a temperatura inicial da pasta, foi da ordem de 0,991, como mostrado na figura 2. Esta observação pode estar associada a um aumento da integridade dos grânulos de amido, pelo aumento de suas ligações internas, mantendo-os intacto por um maior tempo durante a gelatinização. Observações semelhantes foram relatadas por Ganz (21). A temperatura de viscosidade máxima permaneceu praticamente constante, tendo alcançado 95°C (temperatura máxima alcançada pelo aparelho), apesar de ter-se observado um aumento no tempo para alcançar essa viscosidade. Como decorrência dessa observação, houve uma diminuição da viscosidade a 95°C. Isto também pode ser atribuí-

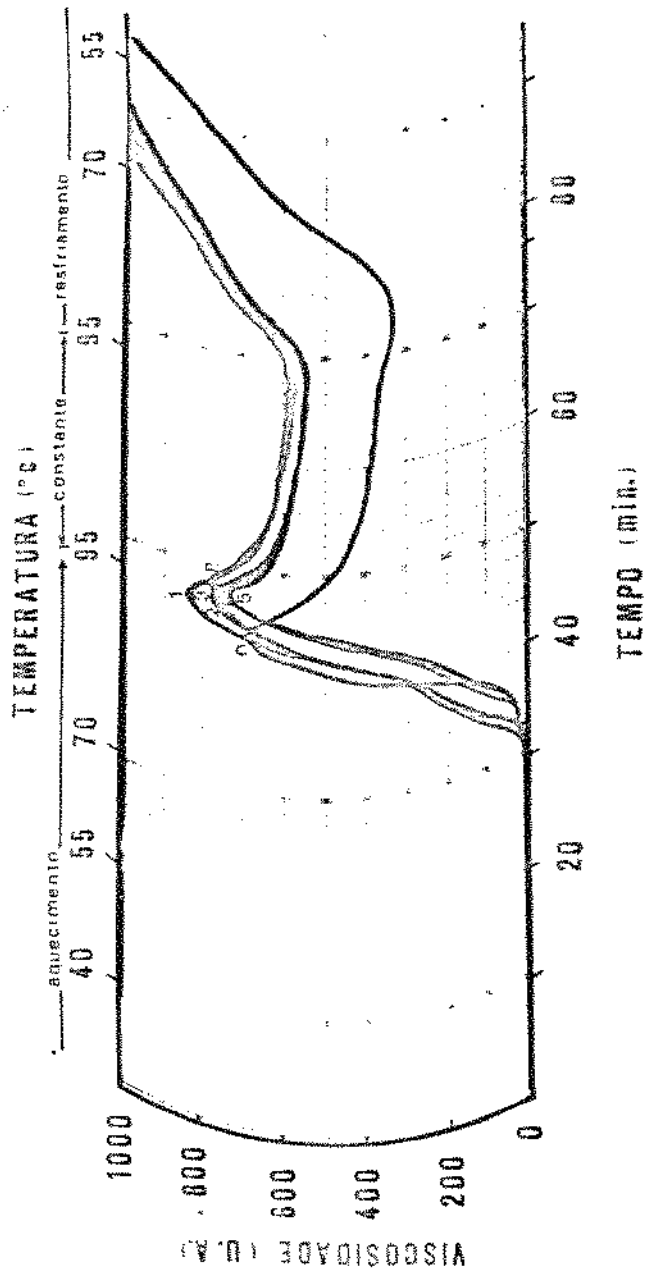


Figura 1. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de curvas amilográficas.

TABELA III

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz

Características	Concentração (%)							
	0	1	2	3	5	8		
Temperatura inicial da pasta (°C)	73,00	73,75	74,50	75,25	76,00	77,50		
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	94,75	95,00	95,00	95,00	95,00	95,00		
Tempo para alcançar a viscosidade máxima (min.)	46,50	47,50	48,00	48,00	48,00	48,00		
Viscosidade máxima (U.A.)	710	730	740	740	720	750		
Viscosidade a 50°C (U.A.)	710	685	685	660	630	590		
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	380	395	410	400	390	415		

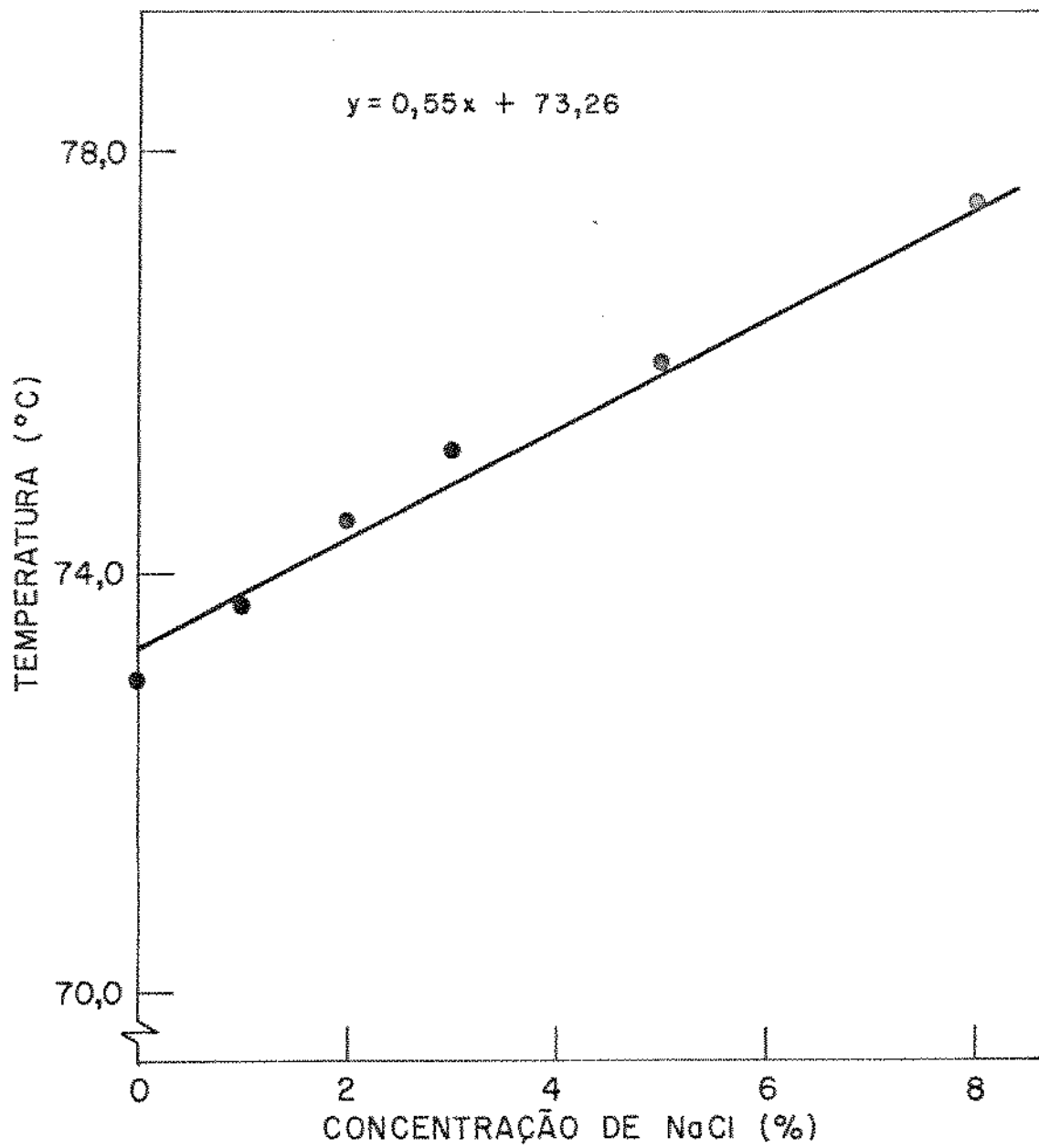


Figura 2. Correlação entre a concentração de NaCl e a temperatura inicial da pasta de farinha de quirera de arroz.

do ao fortalecimento das ligações internas dos grânulos de amido de quirera de arroz, pelo cloreto de sódio. Observou-se também, um pequeno aumento da viscosidade máxima e da viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante, com o aumento da concentração de cloreto de sódio.

O efeito de cloreto de sódio sobre a retrogradação foi também estudado, observando-se duas fases quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Na primeira fase (temperaturas mais elevadas), notou-se um progressivo aumento da temperatura inicial e final de retrogradação, quando foi aumentada a concentração de cloreto de sódio, como apresentado na tabela IV. O aumento da temperatura inicial indica que o aumento da concentração de cloreto de sódio acelerou o início de retrogradação. Na segunda fase (temperaturas mais baixas), houve também um progressivo aumento da temperatura inicial de retrogradação com o aumento da concentração de cloreto de sódio, como apresentado na tabela V. Obteve-se uma correlação entre a temperatura e a viscosidade das suspensões de quirera, para cada concentração em estudo, durante a primeira e a segunda fases de retrogradação. Verificou-se uma maior inclinação das retas na primeira fase, do que na segunda fase de retrogradação (figura 3). A adição de cloreto de sódio a farinha de quirera de arroz aumentou a taxa de retrogradação (representada pela inclinação das retas, U.A./min., apresentadas nas tabelas IV e V). Verificou-se uma maior taxa de retrogradação na primeira fase do que na segunda fase de retrogradação, com uma correla-

TABELA IV

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre a viscosidade de farinha de quireira durante a primeira fase de retrogradação

Concentração (%)	Retrogradação			Coeficiente de correlação
	Temperatura inicial(°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	
0	83,75	77,00	$y = -32,4x + 3080$	0,996
1	85,25	79,25	$y = -32,3x + 3164$	0,998
2	86,00	79,25	$y = -34,0x + 3352$	0,999
3	85,25	78,50	$y = -37,3x + 3611$	0,999
5	86,75	80,75	$y = -41,0x + 3987$	0,998
8	87,50	80,75	$y = -52,5x + 5032$	0,999

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA V

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a segunda fase de retrogradação

Concentração (%)		Retrogradação	
	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
0	68,00	$y = -16,8x + 1908$	0,998
1	75,50	$y = -17,9x + 2055$	0,993
2	77,50	$y = -21,7x + 2387$	0,994
3	76,25	$y = -26,9x + 2748$	0,998
5	77,75	$y = -26,6x + 2816$	0,999
8	80,00	$y = -35,0x + 3607$	0,999

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)



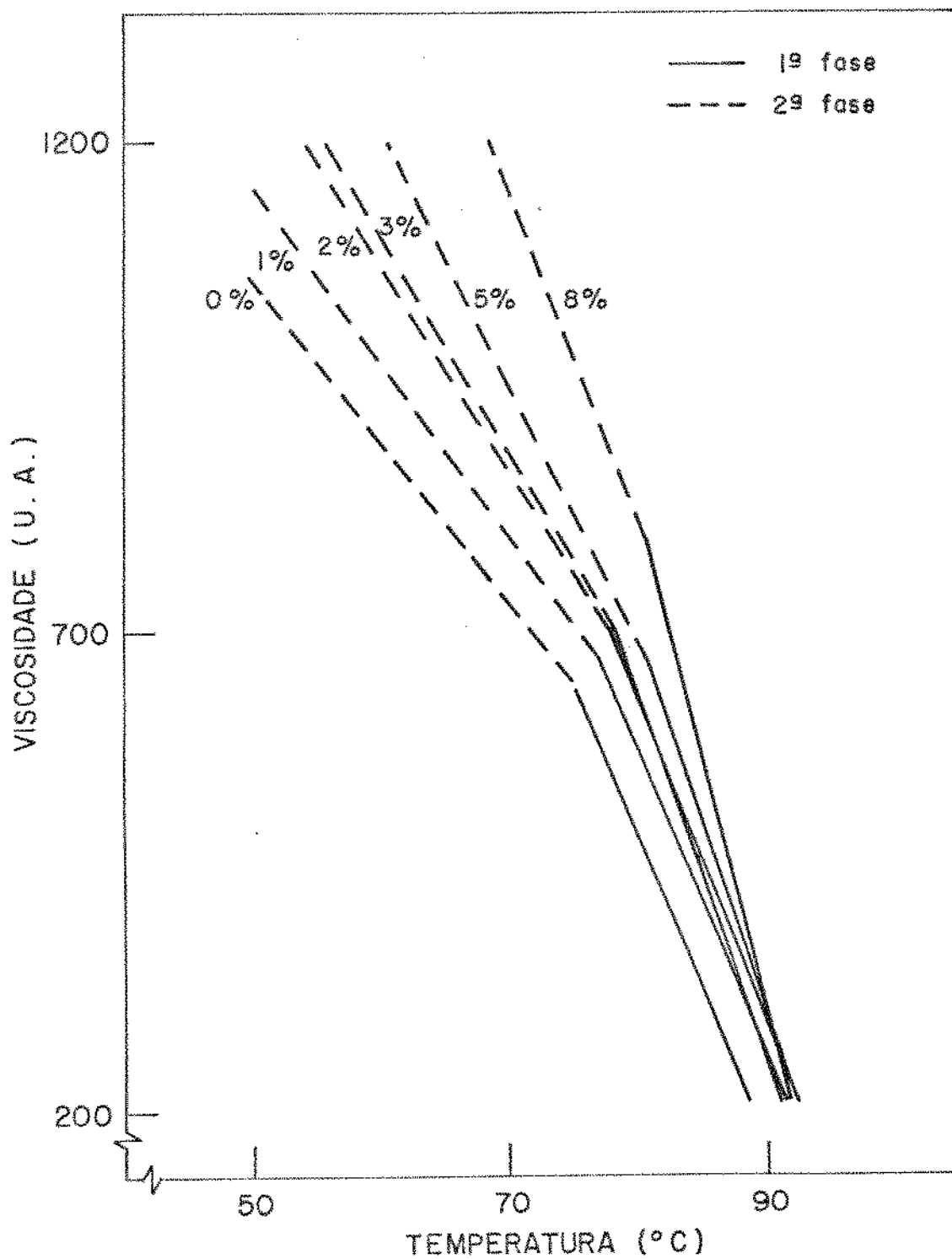


Figura 5. Efeito da concentração de NaCl sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

ção linear entre a concentração de cloreto de sódio adicionada e a taxa de retrogradação das suspensões de farinha de quirera (figura 4). Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,976 para a primeira fase, e de 0,968 para a segunda fase de retrogradação.

Pode-se concluir, portanto, que a tendência a retrogradação foi consideravelmente aumentada, com o aumento da concentração de cloreto de sódio.

Hidróxido de cálcio também foi adicionado a farinha de quirera de arroz, sendo seu efeito sobre as características de viscosidade apresentado na tabela VI. Observou-se que a baixas concentrações de hidróxido de cálcio, houve uma diminuição da temperatura inicial da pasta, aumentando em seguida, e alcançando uma temperatura máxima a 6000 ppm de hidróxido de cálcio, diminuindo, novamente, a concentrações mais altas (figura 5). A temperatura de viscosidade máxima diminuiu linearmente a baixas concentrações de hidróxido de cálcio (menores que 10000 ppm), diminuindo, em seguida, e permanecendo constante a concentrações mais elevadas. A viscosidade máxima e a viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante diminuíram, a baixas concentrações de hidróxido de cálcio, aumentando a seguir, e alcançando um ponto máximo a 10000 ppm e 6000 ppm de hidróxido de cálcio, respectivamente, enquanto que, a concentrações mais elevadas essas viscosidades foram diminuídas (figura 6). A viscosidade final a 50°C, diminuiu rapidamente, a baixas concentrações de hidróxido de cálcio, até aproximadamen

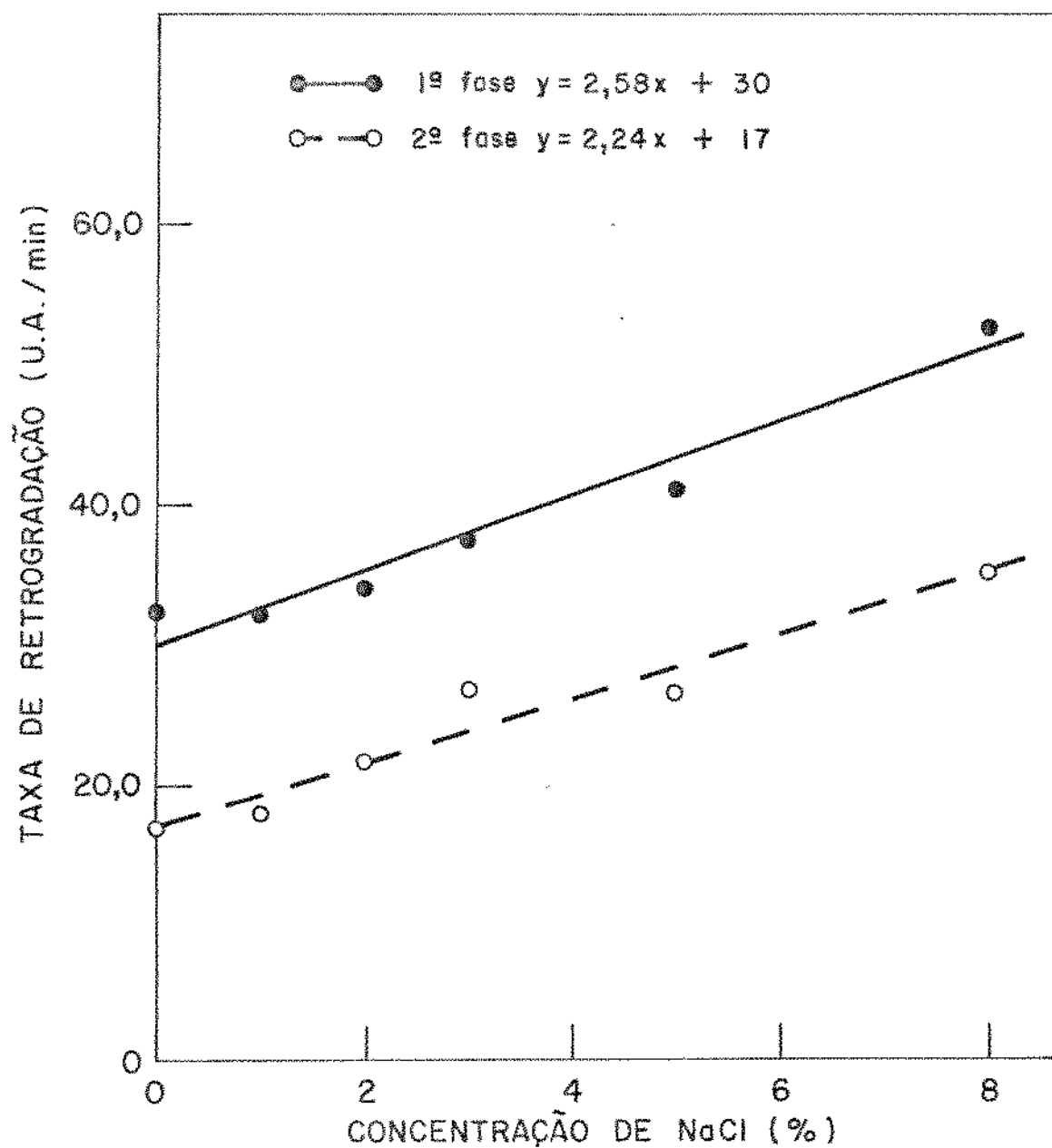


Figura 4. Correlação entre a concentração de NaCl e a taxa de retrogradação de farinha de quirera.

TABELA VI

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz

Características	Concentração (ppm)									
	0	55	110	1500	3000	6000	10000	20000	30000	50000
Temperatura inicial da pasta (°C)	73,00	72,25	70,75	72,25	73,75	74,50	72,25	72,25	69,25	69,25
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	94,75	94,75	93,25	93,25	93,25	88,00	83,75	79,00	78,25	78,25
Viscosidade máxima (U.A.)	710	710	710	640	600	990	1045	500	520	520
Viscosidade a 95°C (U.A.)	710	710	690	615	580	570	335	195	175	285
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	380	380	370	340	295	360	290	155	135	215
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	1500	1070	1090	1070	770	465	355	270	185	245

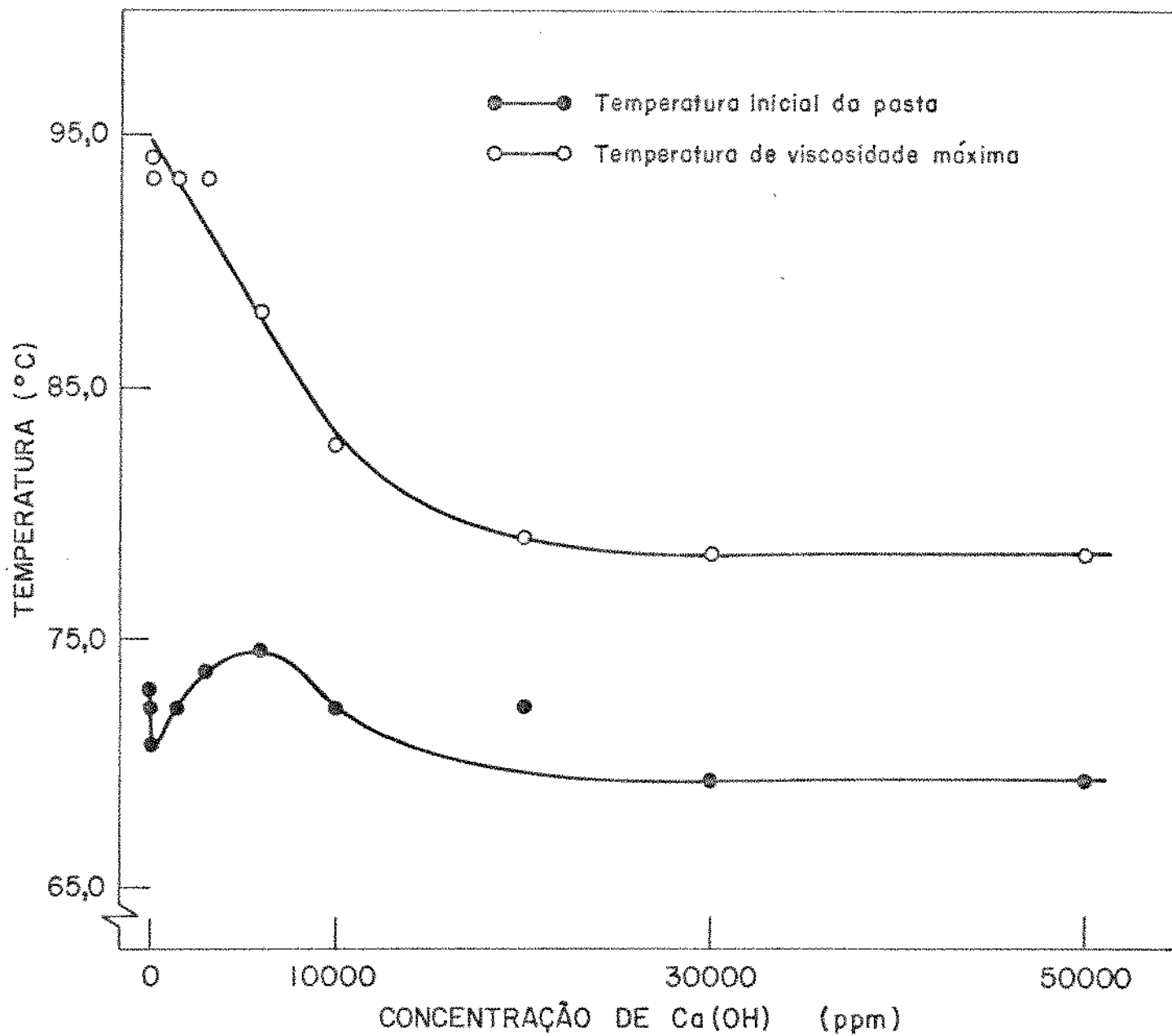


Figura 5. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quirera.

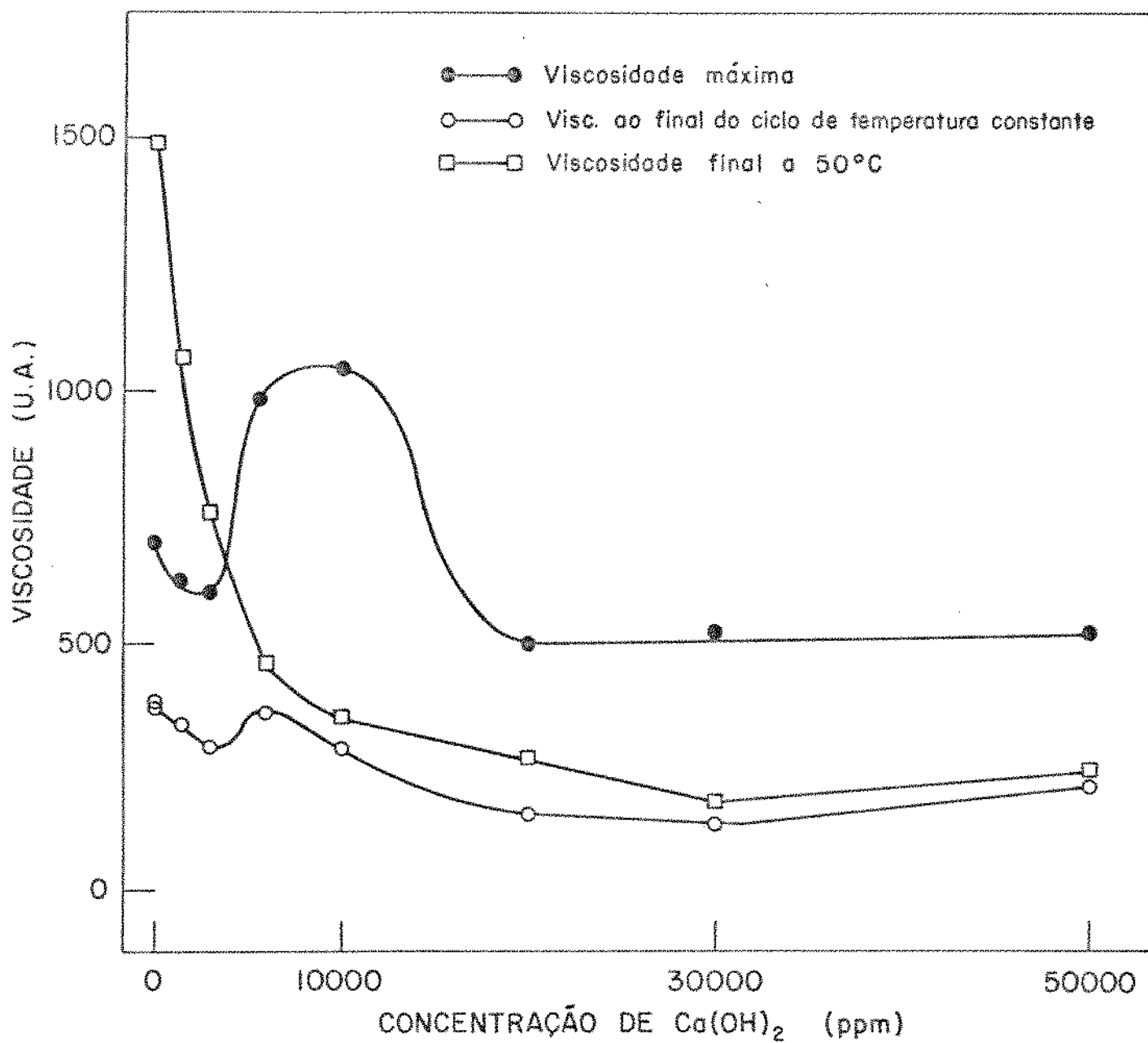


Figura 6. Efeito da concentração de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz.

te 10000 ppm e lentamente a concentrações mais altas. Para confirmar esses efeitos de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade, foram feitos ensaios usando-se quireira de arroz de variedade IAC-46, obtendo-se resultados com tendências semelhantes, como apresentado na figura 7.

O efeito de hidróxido de cálcio sobre a retrogradação foi também estudado, observando-se duas fases, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Observou-se que nas duas fases de retrogradação houve um aumento da temperatura inicial, até a concentração de 1500 ppm de hidróxido de cálcio e uma diminuição dessas temperaturas, quando foi aumentada a concentração de hidróxido de cálcio, como apresentado nas tabelas VII e VIII. Observou-se também que o aumento da temperatura inicial indica um início mais rápido do fenômeno de retrogradação, com o aumento da concentração de hidróxido de cálcio. A temperatura final da primeira fase também apresentou a mesma tendência. A correlação observada entre a temperatura e a viscosidade tem uma maior inclinação das retas, na primeira fase do que na segunda fase de retrogradação, até 10000 ppm de hidróxido de cálcio, diminuindo a maiores concentrações (figura 8). Verificou-se que, concentrações iguais ou maiores que 6000 ppm de hidróxido de cálcio diminuíram essas diferenças de inclinação. A taxa de retrogradação (representada pela inclinação das retas, U.A./min.), diminuiu bruscamente até a concentração de 6000 ppm, permanecendo quase inalterada a concentrações mais elevadas (figura 9).

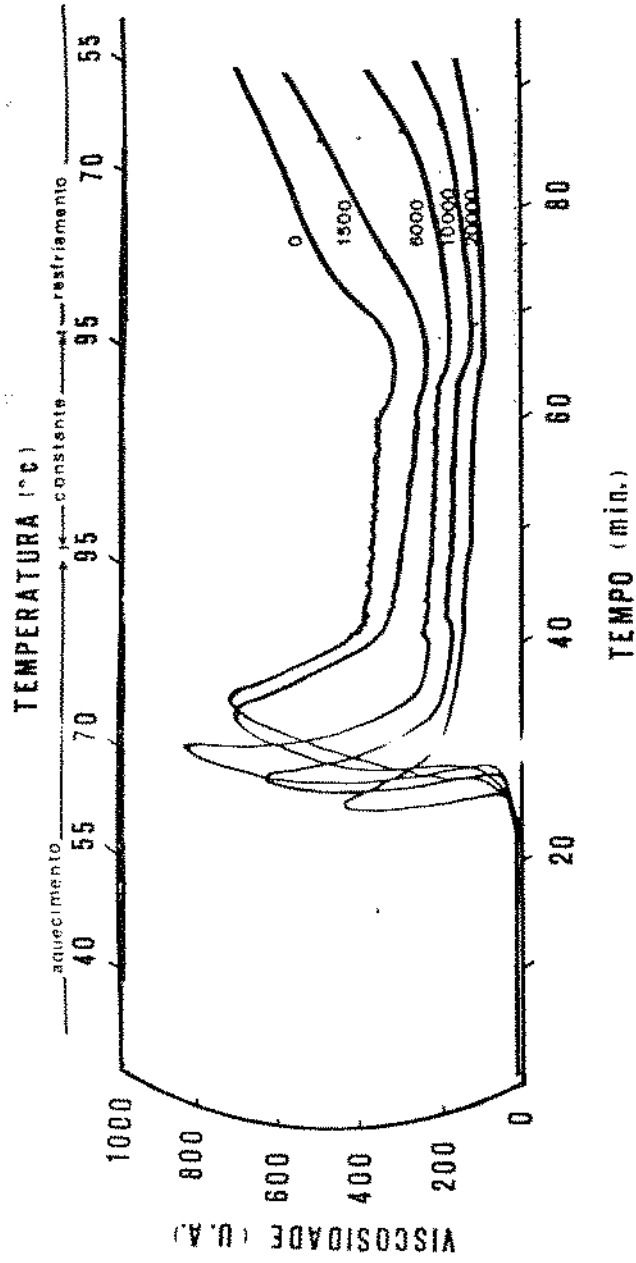


Figura 7: Efeito da concentração de Ca(OH)<sub>2</sub>, sobre as características de viscosidade de farinha de quifera de arroz de diferente variedade nas curvas amilográficas.



TABELA VII

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a primeira fase de retrogradação

Concentração (ppm)	Retrogradação			Coeficiente de correlação
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	
0	83,75	77,00	$y = -32,4x + 3080$	0,996
55	84,50	77,00	$y = -32,1x + 3122$	0,999
110	89,00	82,25	$y = -32,4x + 3280$	0,996
1500	89,00	84,50	$y = -33,7x + 3379$	0,993
3000	85,25	76,25	$y = -20,0x + 2050$	0,999
6000	85,25	71,00	$y = - 3,3x + 652$	1,000
10000	83,00	68,75	$y = - 2,9x + 510$	0,996
20000	83,00	67,25	$y = - 2,4x + 350$	0,980
30000	83,00	65,75	$y = - 2,1x + 278$	0,988
50000	77,75	62,00	$y = - 2,4x + 349$	0,986

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA VIII

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre a viscosidade de farinha de quireira durante a segunda fase de retrogradação

Concentração		Retrogradação	
(ppm)	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
0	68,00	$y = -16,8x + 1908$	0,998
55	75,50	$y = -18,2x + 2056$	0,999
110	80,00	$y = -19,3x + 2231$	0,999
1500	80,00	$y = -17,7x + 2055$	0,997
3000	71,00	$y = - 9,2x + 1244$	0,998
6000	68,75	$y = - 2,5x + 595$	0,985
10000	68,00	$y = - 2,2x + 465$	0,982
20000	64,25	$y = - 5,2x + 537$	0,995
30000	64,25	$y = - 3,2x + 346$	0,993
50000	60,50	$y = - 4,3x + 468$	0,978

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

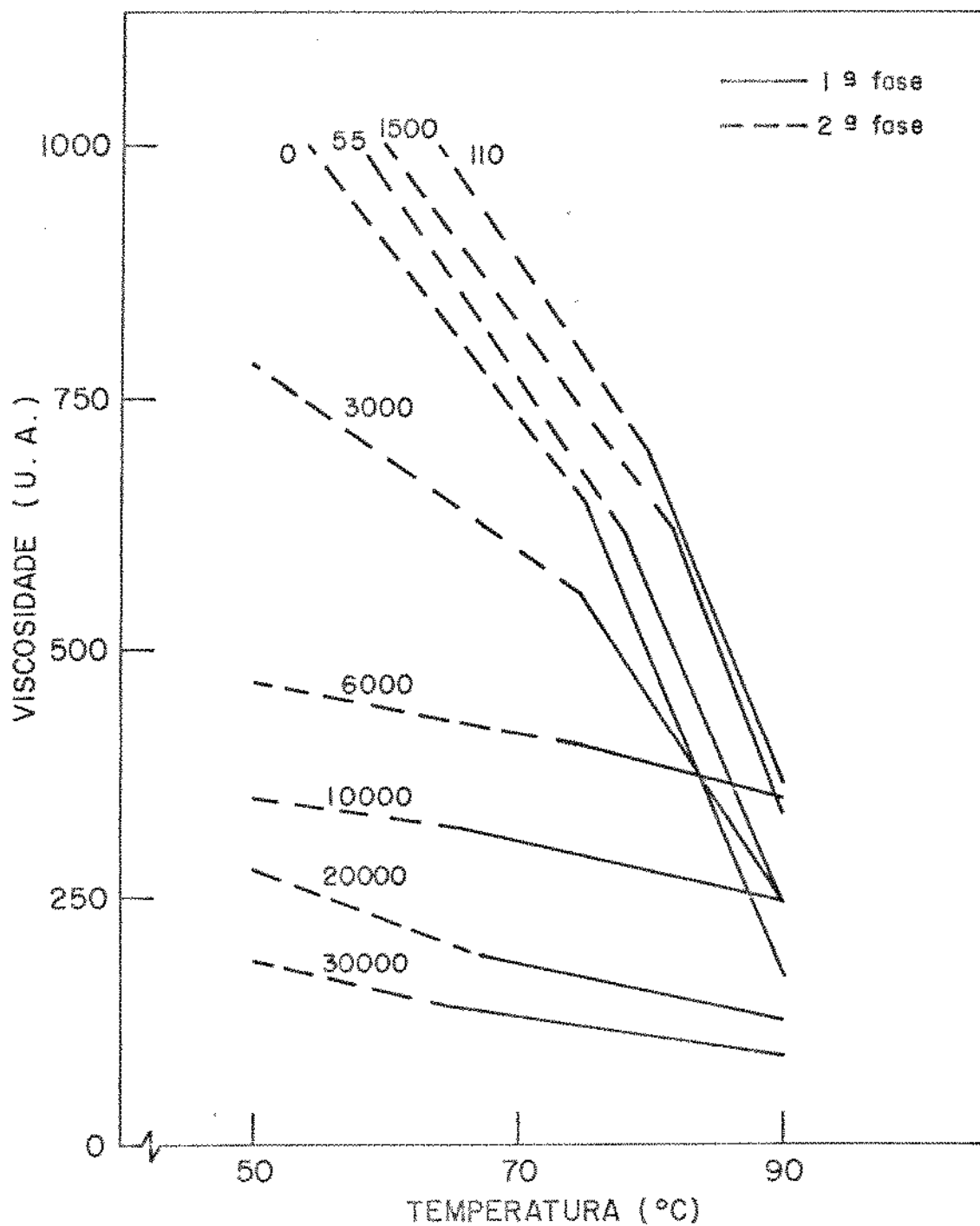


Figura 8. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre a viscosidade de de farinha de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

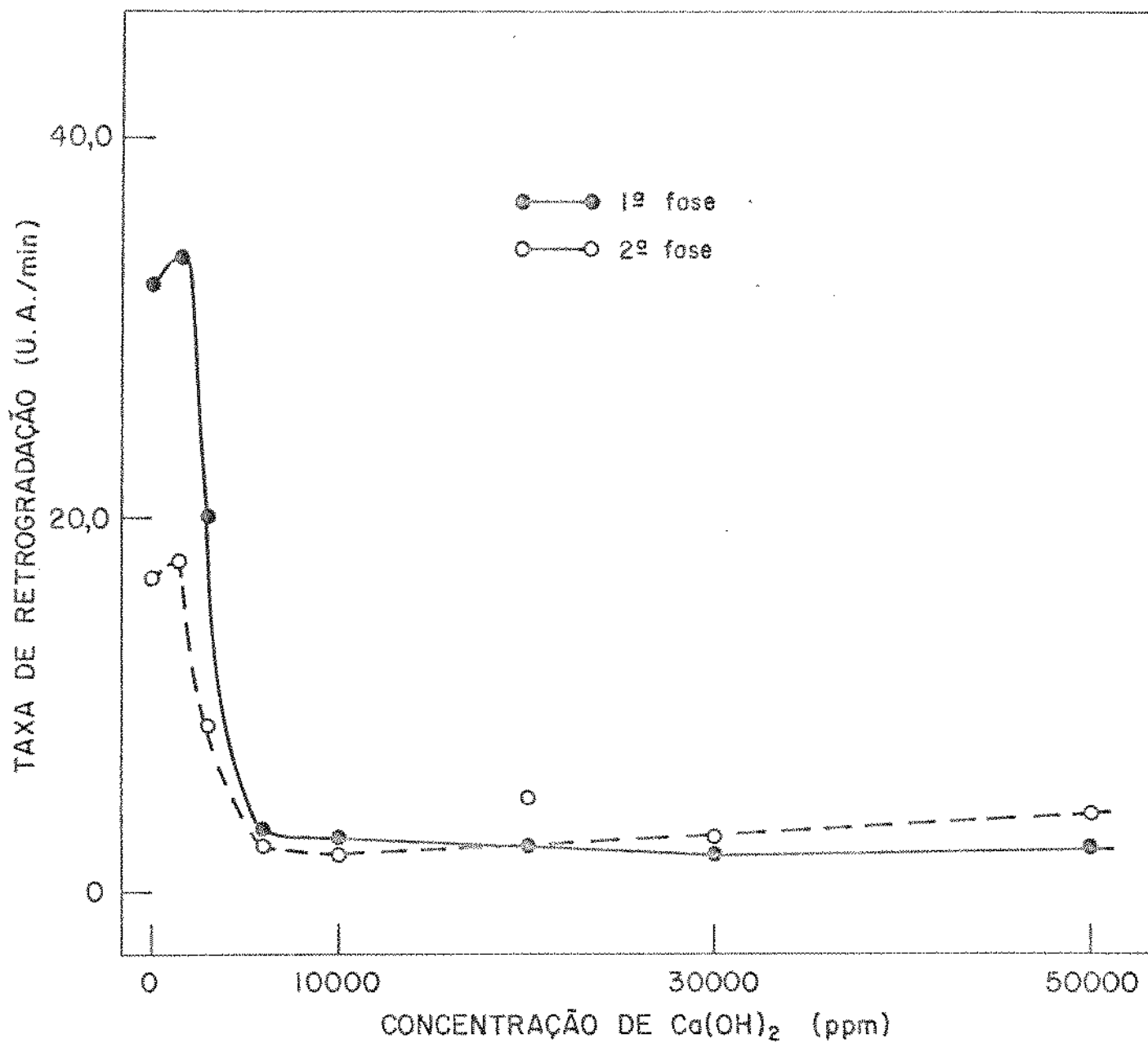


Figura 9. Efeito da concentração de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirêra de arroz.

Pode-se concluir, portanto, que ao contrário do que ocorreu com a adição de cloreto de sódio a farinha de quirera de arroz, hidróxido de cálcio diminuiu consideravelmente a retrogradação.

#### b. Efeito da concentração hidrogeniônica

O efeito da variação da concentração hidrogeniônica sobre as características de suspensões de farinha de quirera foi feito através do uso de ácido clorídrico, para pH ácido e hidróxido de sódio, para pH básico.

O efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade das suspensões de farinha de quirera é apresentado na figura 10 e analisado na tabela IX. Observou-se que a temperatura inicial de gelatinização diminuiu do pH 6,1 ao pH 3,0 permanecendo constante a pH mais baixo, enquanto que a temperatura de viscosidade máxima diminuiu consideravelmente com o abaixamento do pH de 6,1 a 1,0 (figura 11). Esse efeito pode ser devido ao enfraquecimento da rede micelar dos grânulos de amido, pela ação do ácido clorídrico. Verificou-se a existência de uma correlação não linear entre as características de viscosidade e o abaixamento do pH, podendo-se notar que, no intervalo de pH de 6,1 a 3,0, não houve modificações significativas sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz (figura 12). A pH menor que 3,0, observou-se uma mar

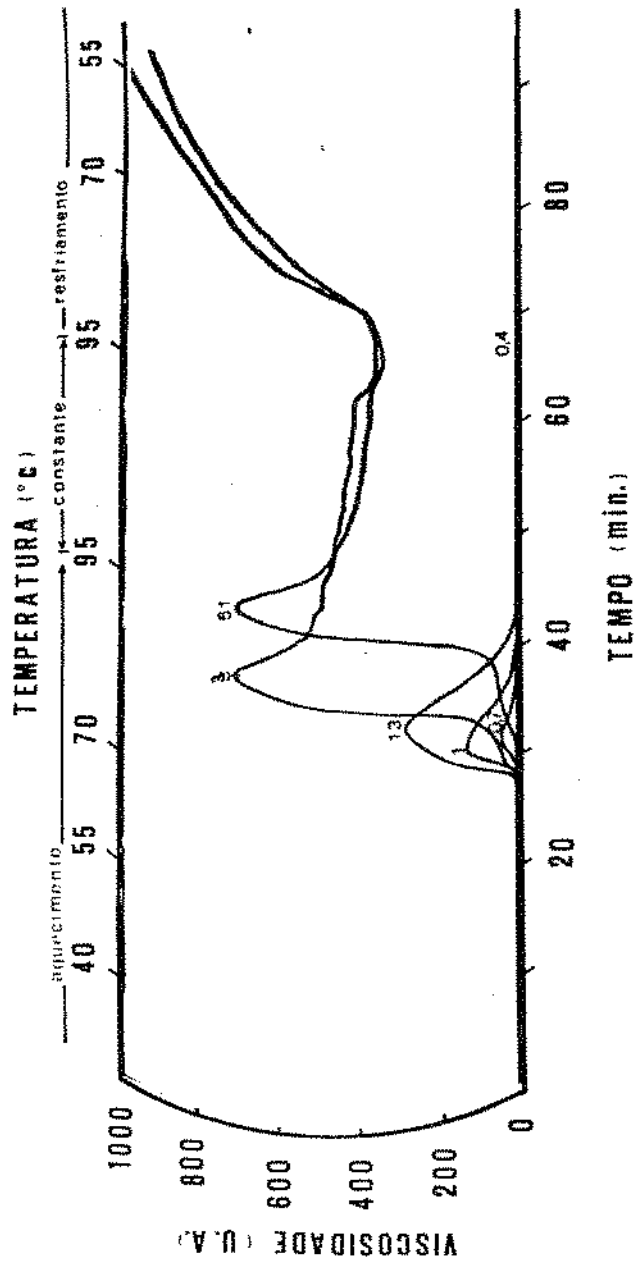


Figura 10. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA IX

Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz

Características	pH				
	6,1	3,0	1,3	1,0	0,7
Temperatura inicial da pasta (°C)	73,00	70,00	70,00	*	-
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	94,75	93,25	85,00	80,00	80,00
Viscosidade máxima (U.A.)	710	720	290	130	40
Viscosidade a 95°C (U.A.)	710	675	15	0	0
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	380	380	0	0	0
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	1500	1450	0	0	0

\* O aumento de viscosidade nesta temperatura não foi detectado pelo aparelho.

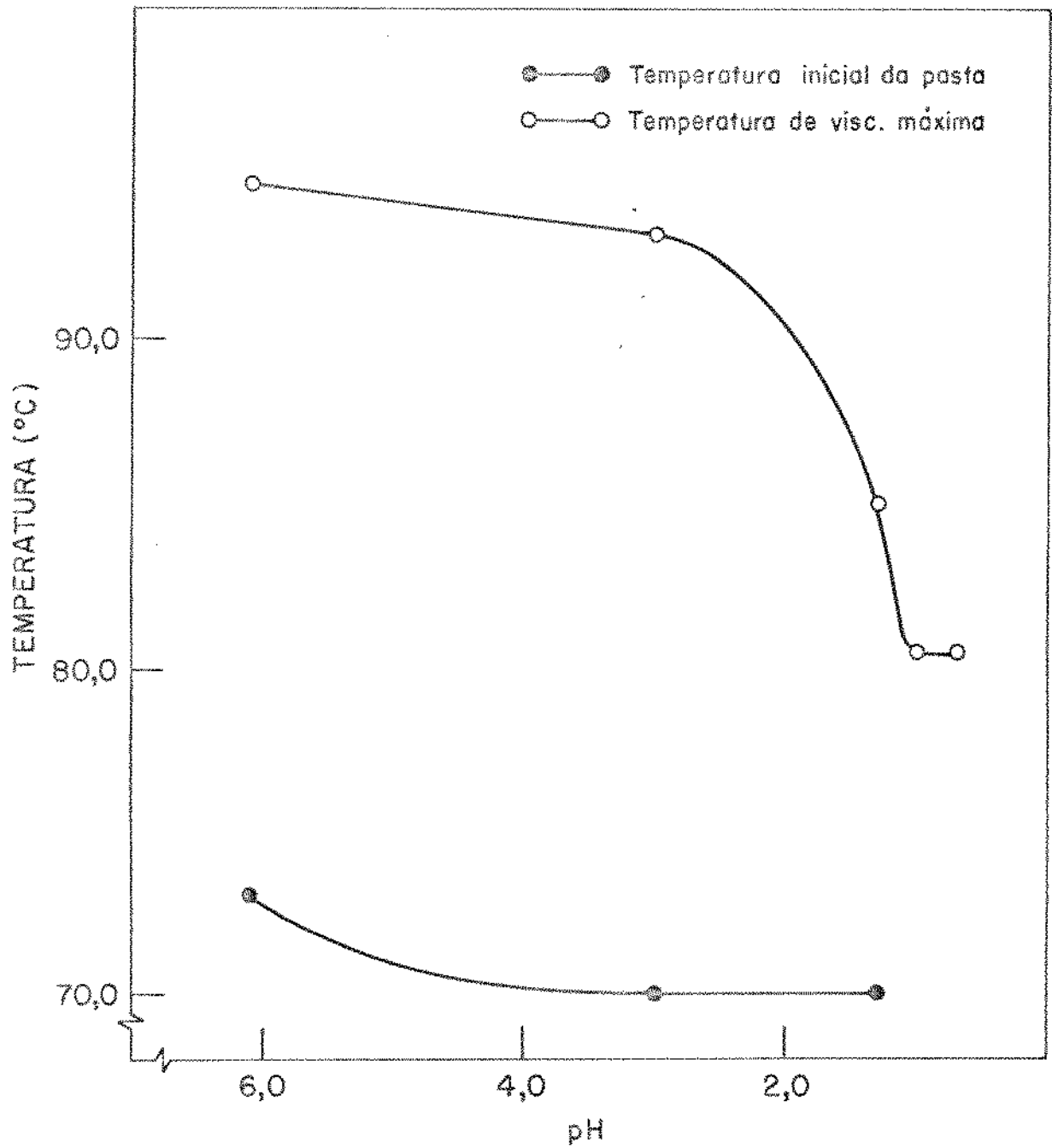


Figura 11. Efeito do pH ácido sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quírrera.



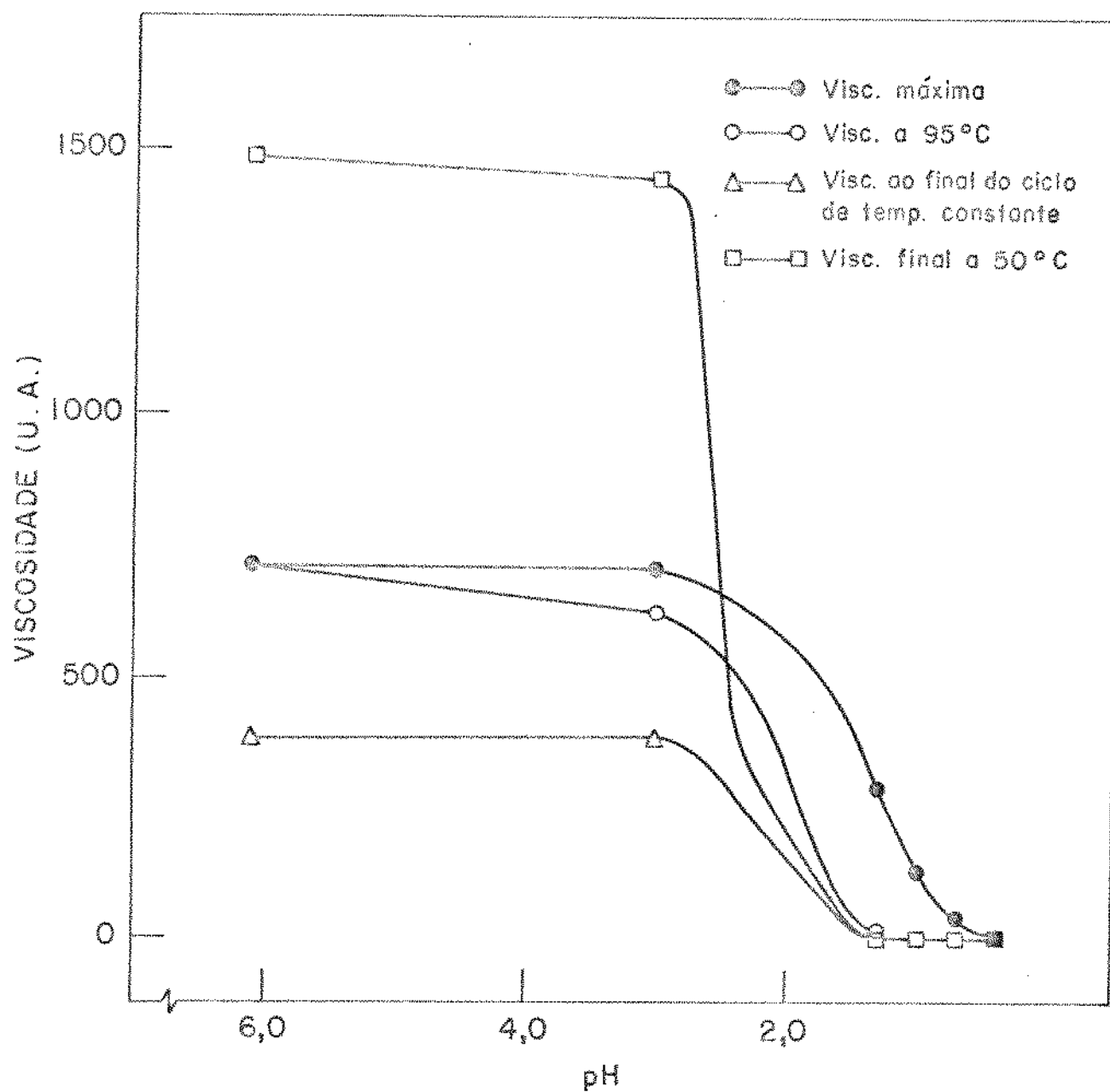


Figura 12. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz.

cada diminuição dessas características de viscosidade. Pela análise dos resultados, pode-se concluir que o emprego de soluções de ácido clorídrico a pH menor que 3,0, adicionado a farinha de quirera de arroz é suficiente para diminuir a viscosidade, nas condições do ensaio.

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que, nas farinhas tratadas com soluções de ácido clorídrico, a pH menor que 3,0, foi diminuída consideravelmente a tendência a retrogradação, podendo ser atribuído a hidrólise das moléculas do amido. Observou-se duas fases de retrogradação, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C, no intervalo de pH 6, 1-3,0 (tabela X), enquanto que, a menores valores de pH, não foi observado nenhuma tendência a retrogradação. Na primeira fase, verificou-se uma diminuição da temperatura inicial e final de retrogradação. Este fato pode ser interpretado como um atraso do início do fenômeno de retrogradação, com o abaixamento do pH. A correlação entre a temperatura e a viscosidade é expressa pelas equações das retas. Essa correlação tem uma maior inclinação das retas na primeira fase, do que na segunda fase de retrogradação (figura 13). A taxa de retrogradação (representada pela inclinação das retas, U.A./min.), diminuiu com o abaixamento do pH (figura 14). Portanto, o abaixamento do pH diminuiu a tendência a retrogradação das suspensões de farinha de quirera de arroz. Essa tendência foi mais acentuada a valores de pH menor que 3,0.

O efeito do pH básico nos viscoamilogramas das suspen-

TABELA X

Efeito do pH ácido sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a primeira e segunda fase de retrogradação

pH	Retrogradação			
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
Primeira fase				
6,1	83,75	77,00	$y = -32,4x + 3080$	0,996
3,0	83,00	74,00	$y = -23,1x + 2313$	0,998
Segunda fase				
6,1	68,00	-	$y = -16,8x + 1908$	0,998
3,0	68,00	-	$y = -12,6x + 1582$	0,989

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

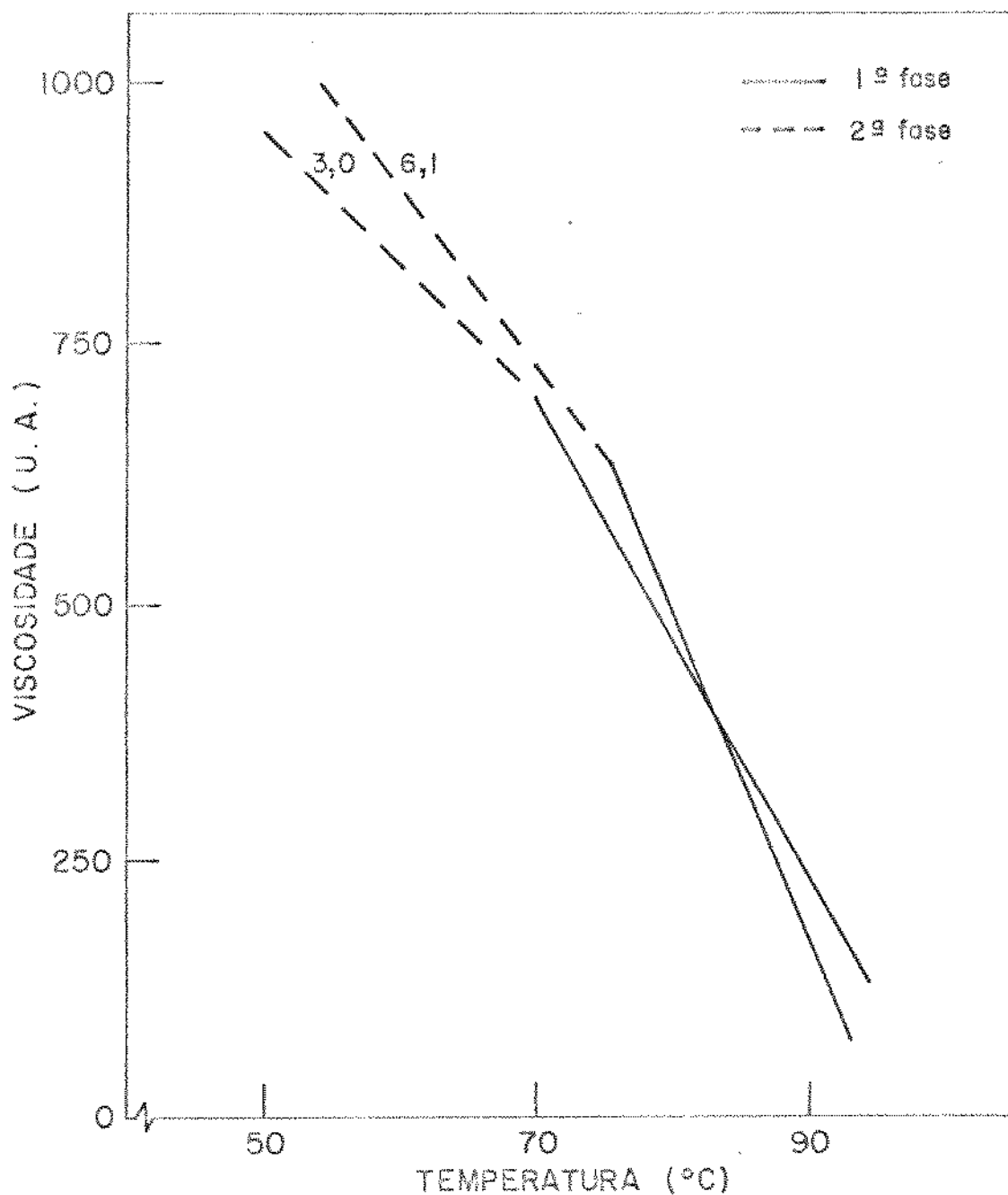


Figura 13. Efeito do pH ácido sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

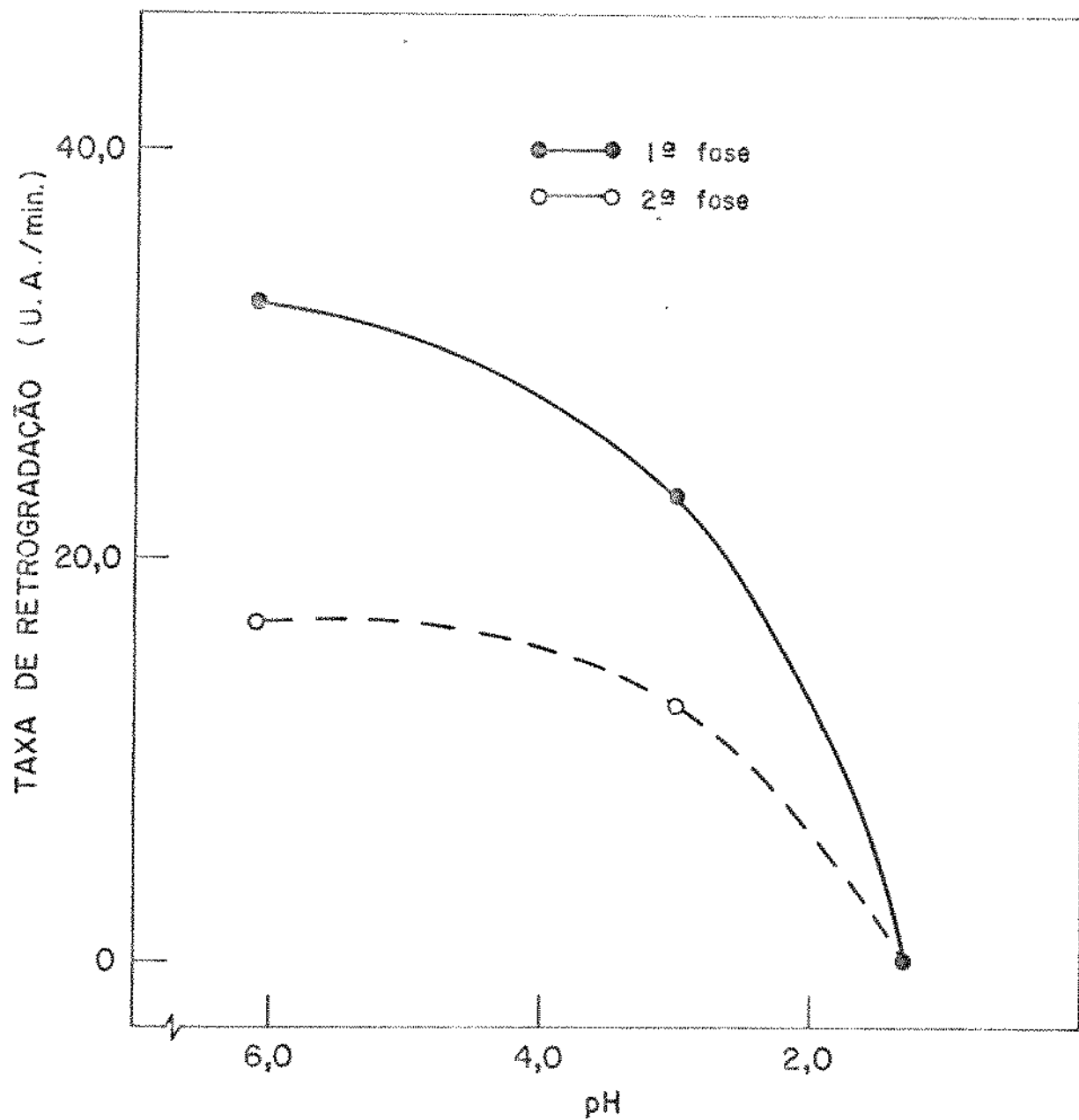


Figura 14. Efeito do pH ácido sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirera de arroz.

sões de farinha de quirera é apresentado na figura 15 e analisado na tabela XI. Observou-se que a temperatura inicial da pasta e a temperatura de viscosidade máxima foram reduzidas marcadamente (figura 16), podendo ser explicado pelo provável rompimento das ligações internas dos grânulos de amido, em presença de hidróxido de sódio. Verificou-se que, com o aumento do pH, de 6,1 a 12,0, não houve modificações consideráveis sobre as características de viscosidade. A maiores valores de pH, notou-se uma redução de todas as características de viscosidade, exceto a viscosidade máxima que apresentou um considerável aumento, no de pH 12,0-13,0, e uma rápida redução a pH maior que 13,0 (figura 17). Observou-se ainda, um marcado aumento da viscosidade inicial à temperatura ambiente (25°C) a pH 13,3, obtendo-se o valor de 160 U.A. O efeito de hidróxido de sódio nas características de gelatinização foi confirmado, usando-se quirera de arroz de diferente variedade (variedade IAC-46), como mostrado na tabela XII e figuras 18 e 19. Essa variedade apresentou as mesmas tendências de viscosidade, com variações dos seus valores.

O efeito do pH básico sobre a retrogradação é apresentado nas tabelas XIII e XIV. Observou-se duas fases, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Com o aumento do pH, de 6,1 a 13,3, verificou-se uma diminuição da temperatura inicial e final, durante a primeira fase de retrogradação, obtendo-se correlações entre a temperatura e a viscosidade, expressa pelas equações das retas. A diminuição da temperatura

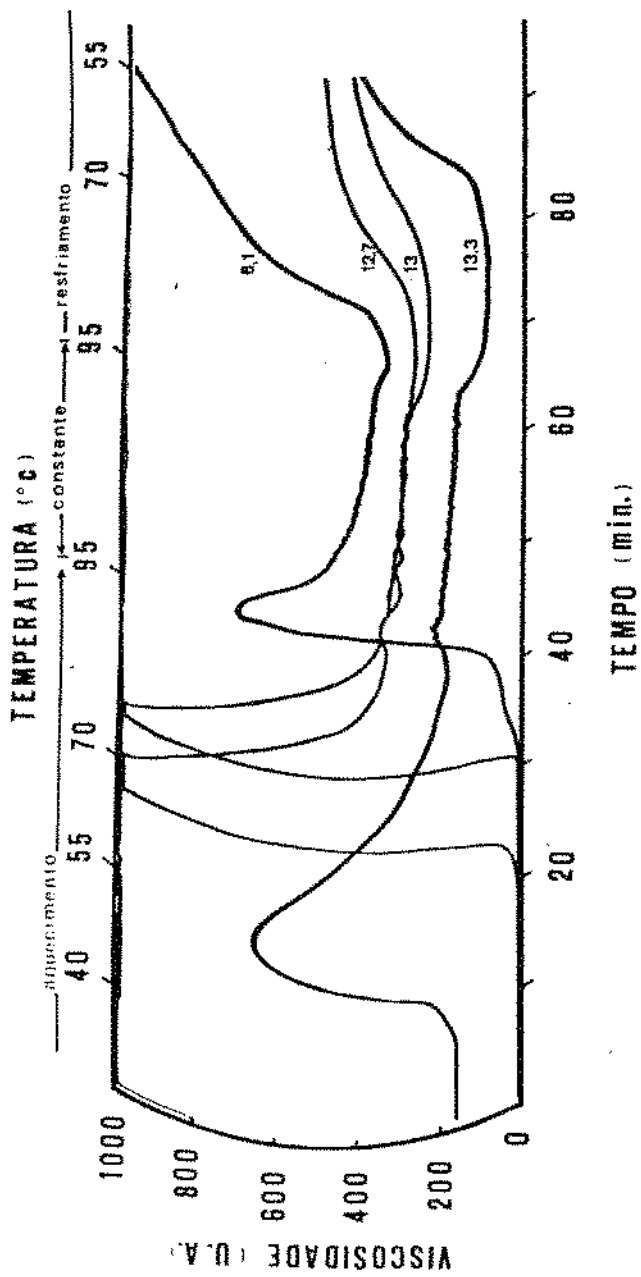


Figura 15. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quireira de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA XI

Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz

Características	pH		
	6,1	12,7	13,0
Temperatura inicial da pasta (°C)	73,00	70,75	58,00
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	94,75	81,70	73,75
Viscosidade inicial (U.A.)	0	0	0
Viscosidade máxima (U.A.)	710	1040	1340
Viscosidade a 95°C (U.A.)	710	410	360
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	380	245	230
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	1500	985	925

7



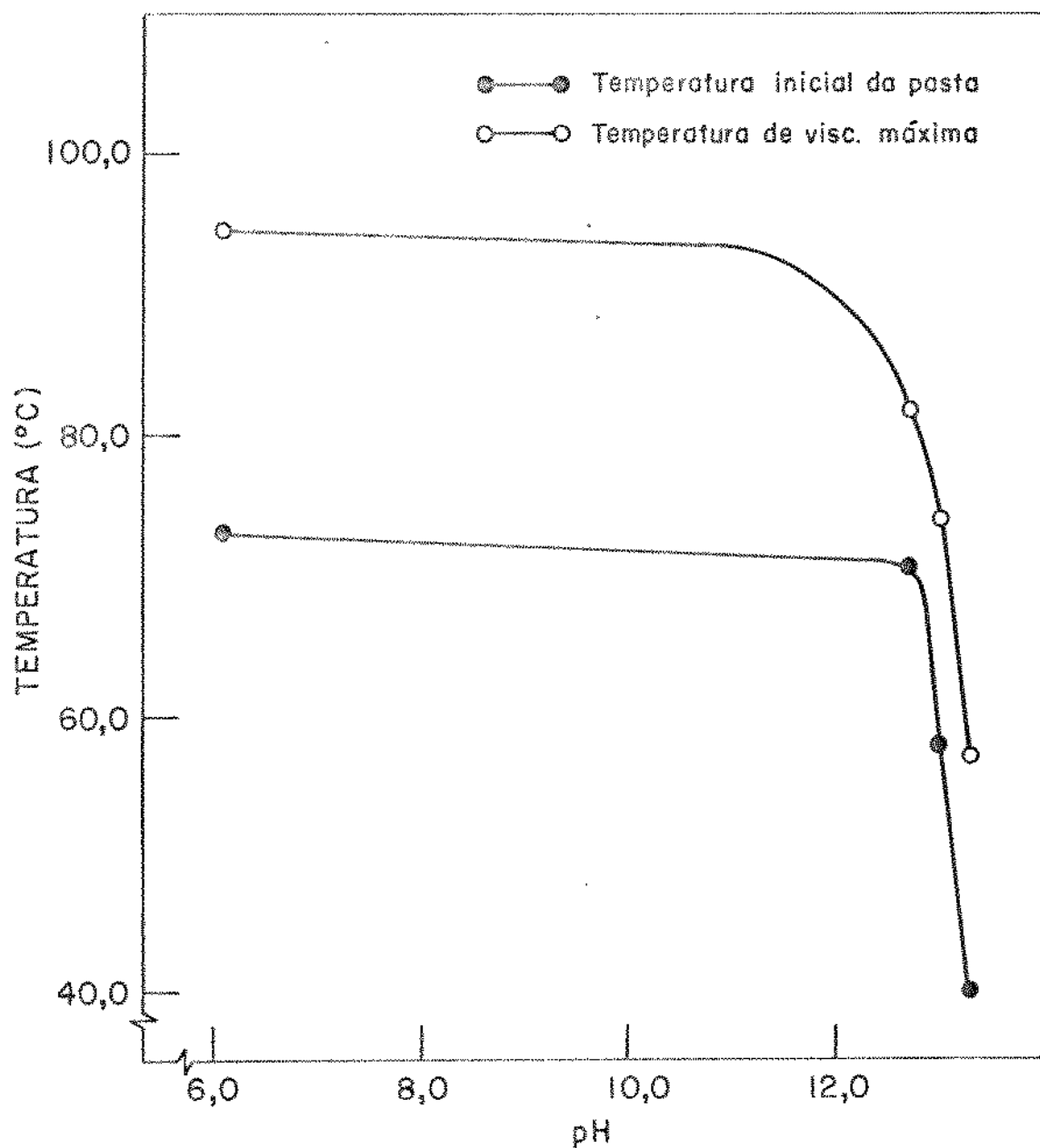


Figura 16. Efeito do pH básico sobre a temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima de farinha de quirera.

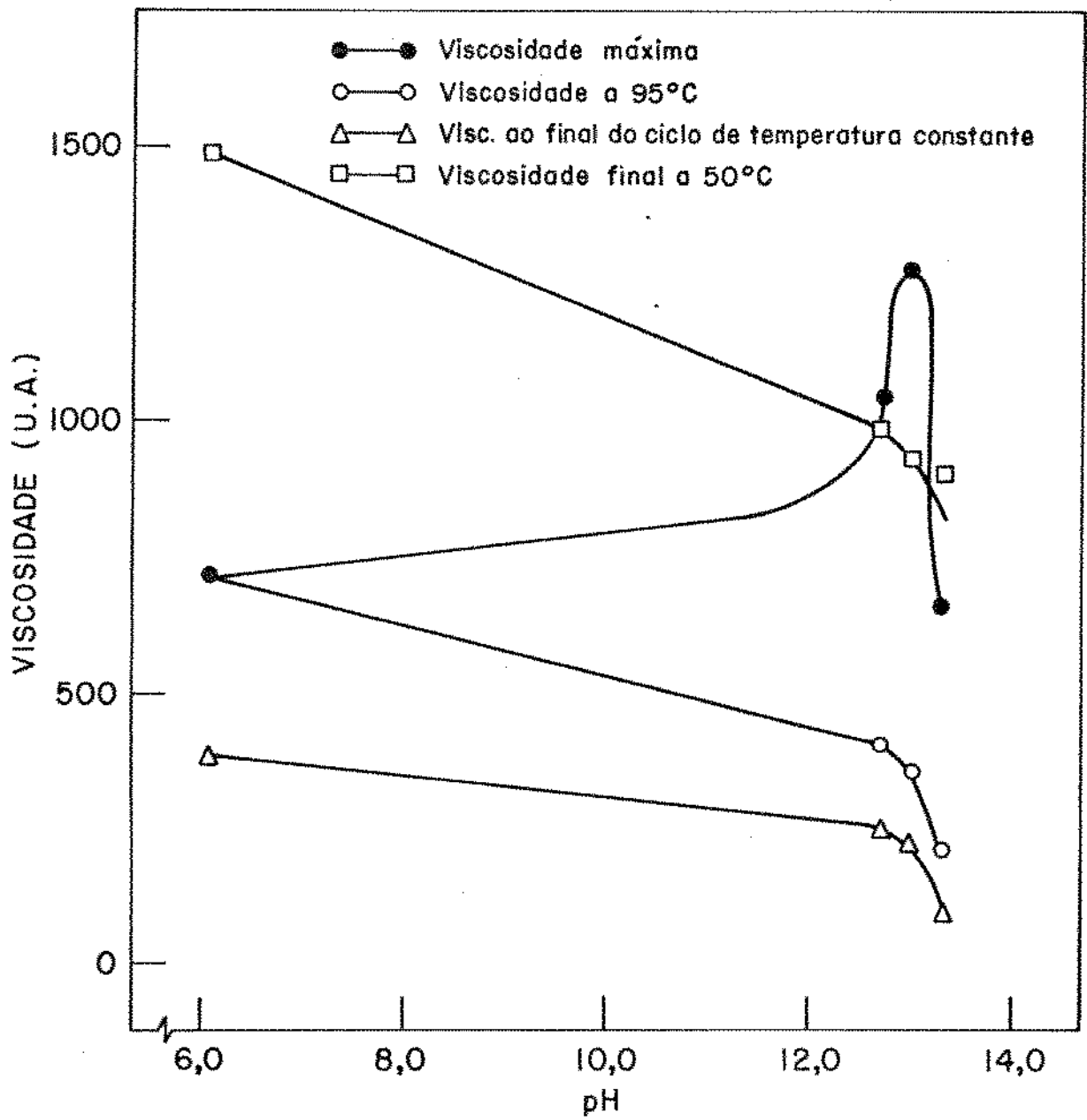


Figura 17. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz.

TABELA XII

Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de diferente variedade

Características	pH									
	0	12,0	12,4	12,7	12,9	13,0	13,2	13,3		
Temperatura inicial da pasta (°C)	64,75	64,75	64,75	58,00	52,00	43,00	46,75	34,75		
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	82,75	77,50	73,75	70,00	64,75	63,25	58,00	50,50		
Viscosidade inicial (U.A.)	0	0	0	0	0	0	80	180		
Viscosidade máxima (U.A.)	710	770	955	1035	925	660	485	380		
Viscosidade a 95°C (U.A.)	380	265	260	260	260	260	260	230		
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	320	205	205	205	205	205	205	170		
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	700	615	600	585	550	530	390	310		

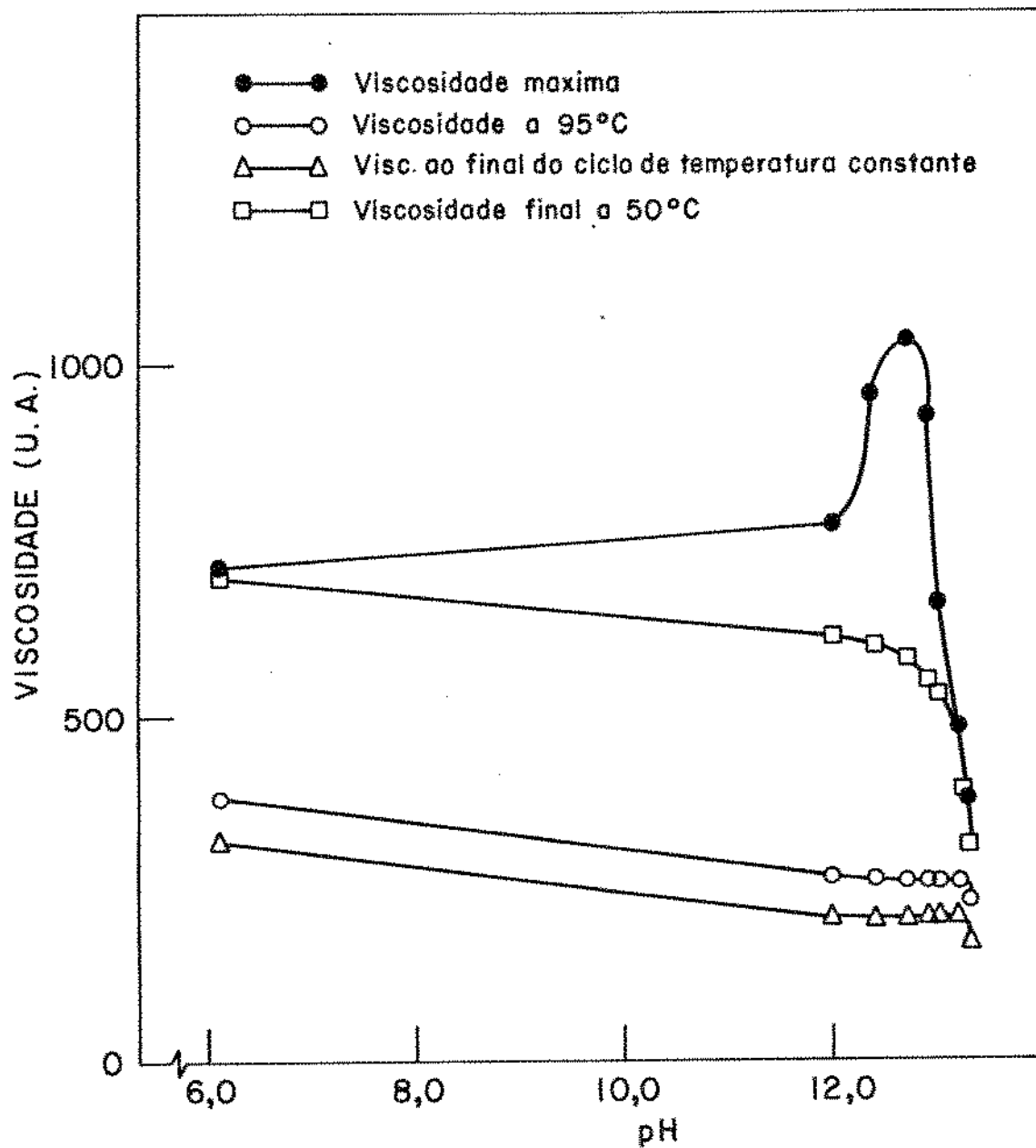


Figura 18. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz.

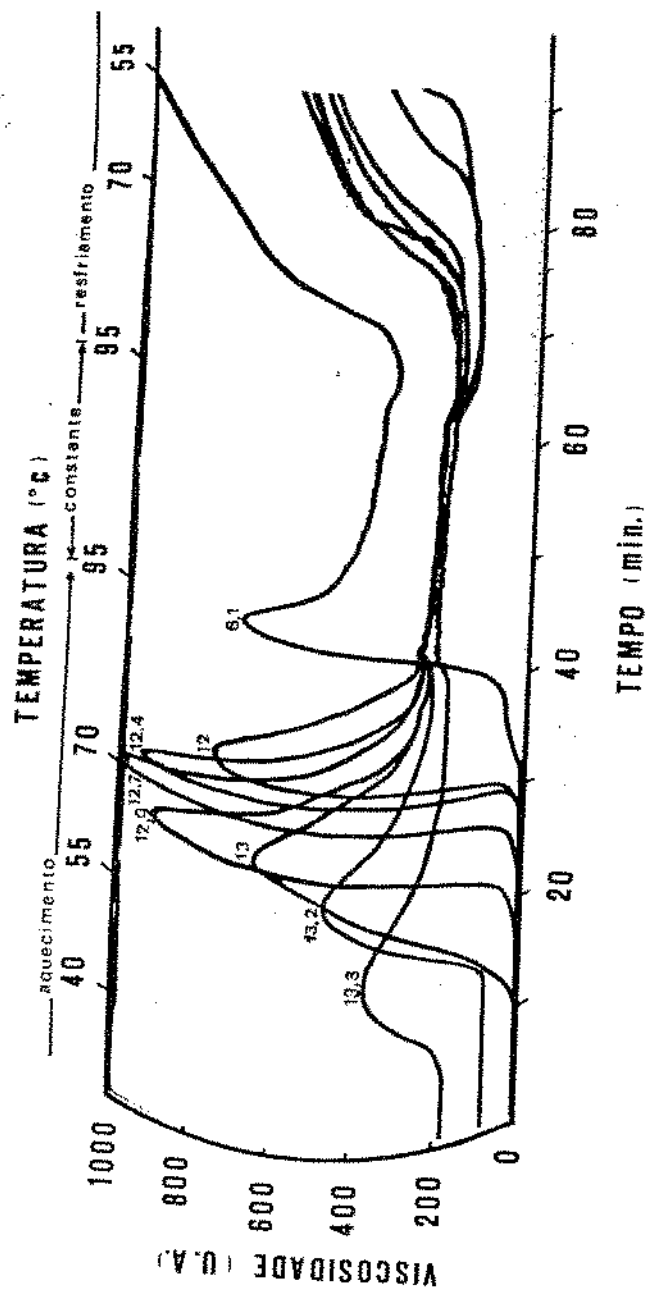


Figura 19. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de farinha de quirera de arroz de diferente variedade nas curvas amilográficas.

TABELA XIII

Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a primeira fase de retrogradação

pH	Retrogradação			
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	83,75	77,00	$y = -32,4x + 3080$	0,996
12,7	78,50	68,00	$y = -11,6x + 1231$	0,994
13,0	72,50	62,75	$y = - 8,8x + 927$	0,997
13,3	65,75	57,50	$y = -20,0x + 1470$	1,000

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA XIV

Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a segunda fase de retrogradação

pH	Retrogradação		
	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	68,00	$y = -16,8x + 1908$	0,998
12,7	64,25	$y = - 2,5x + 636$	0,958
13,0	59,75	$y = - 4,3x + 651$	0,985
13,3	55,25	$y = -12,0x + 1017$	0,991

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

inicial indica um atraso no início do fenômeno de retrogradação. Na segunda fase de retrogradação, a temperatura inicial também diminuiu com o aumento do pH. As correlações obtidas têm uma maior inclinação das retas na primeira fase, do que na segunda fase de retrogradação (figura 20). A taxa de retrogradação (representada pela inclinação das retas, U.A./min.), diminuiu com o aumento do pH, até pH 13,0, na primeira fase e pH 12,7, na segunda fase, aumentando rapidamente a maiores valores de pH (figura 21). Portanto, a tendência a retrogradação diminuiu até aproximadamente pH 13,0, aumentando a maiores valores de pH, quando o pH foi elevado de 6,1 a 13,3, através do uso de soluções de hidróxido de sódio.

## 2. Maceração de quirera de arroz

Quirera de arroz, composta basicamente de amido, pode ser gelatinizada em diversos graus pela ação do tratamento hidrotérmico e/ou agentes químicos. Para que um adequado grau de gelatinização seja alcançado é necessário elevar-se o conteúdo de umidade das amostras, através do condicionamento ou do processo de maceração.

Nessa parte do trabalho, foi estudado o efeito de agentes químicos sobre a quirera de arroz, macerada à temperatura ambiente (25°C), por 30 minutos. A temperatura e o tempo de maceração, adequados para esse processo, foram previamente de-



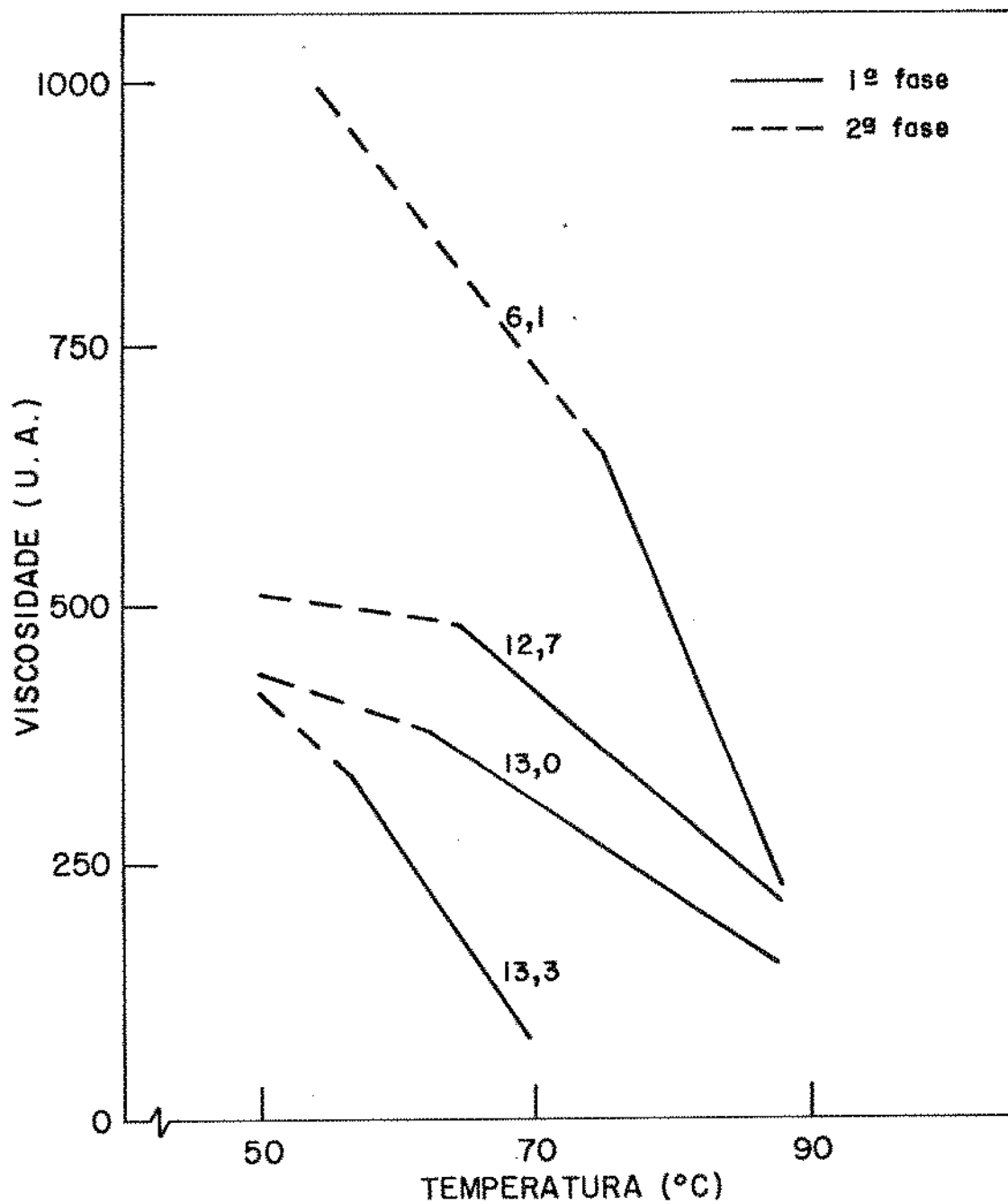


Figura 20. Efeito do pH básico sobre a viscosidade de farinha de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

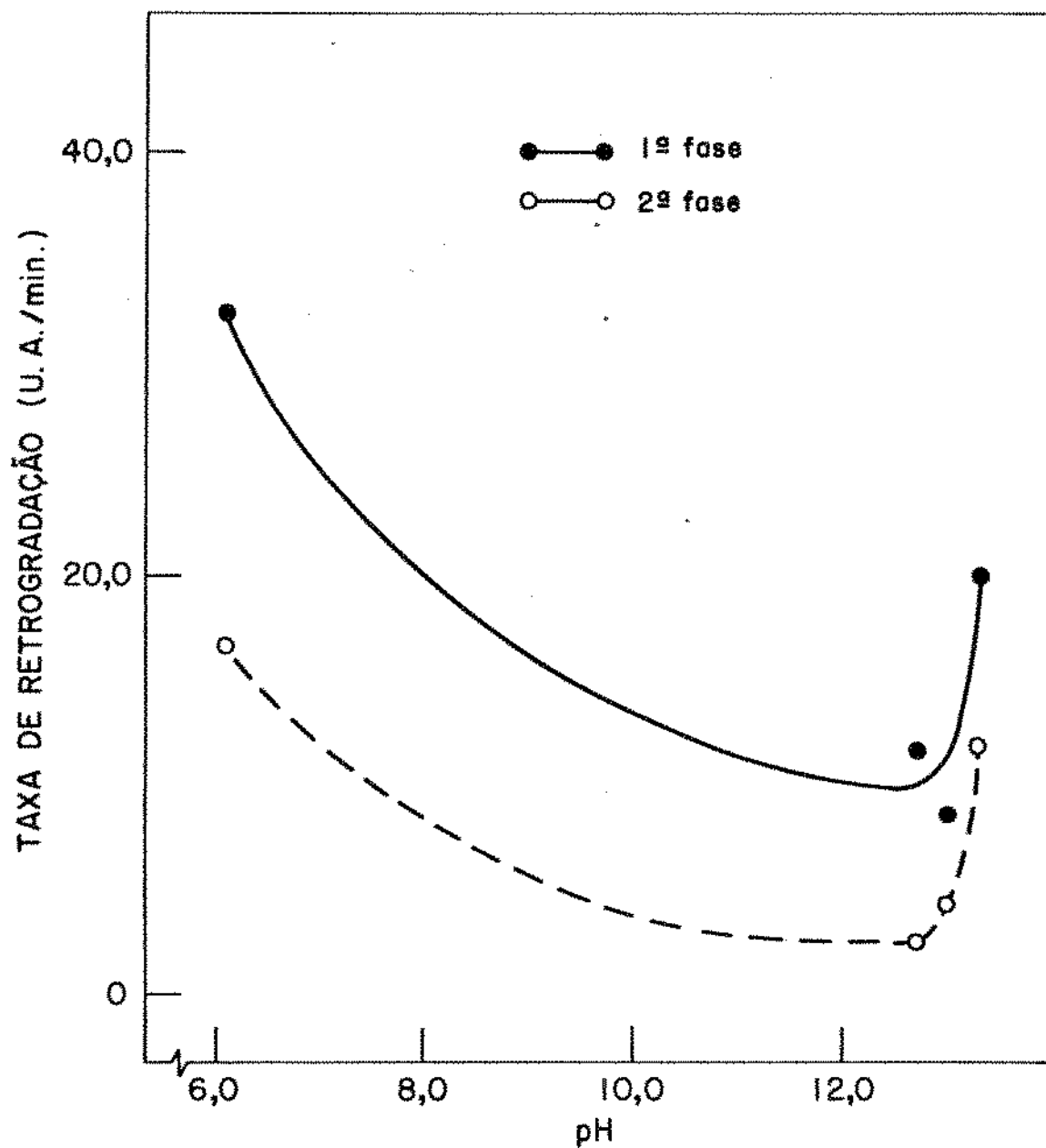


Figura 21. Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação de farinha de quirera de arroz.

terminados por Oliveira (41).

a. Efeito de sais

Certos sais têm poder dispersante ou gelatinizam o amido, quando aplicado em soluções. A resposta de amidos a eletrólitos pode ser qualitativamente e quantitativamente diferente. Foi estudado o efeito de cloreto de sódio e hidróxido de cálcio, através da análise das características de viscosidade e absorção e solubilidade em água das farinhas obtidas pelo processo de maceração. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

i. Características dos viscoamilogramas

O efeito da concentração das soluções de cloreto de sódio durante a maceração de quirera de arroz nas características de viscosidade é apresentado na figura 22 e analisado na tabela XV. Observou-se um aumento na temperatura inicial da pasta, quando foi aumentada a concentração de cloreto de sódio, com uma correlação da ordem de 0,967 (figura 23). Este fato pode ser explicado pelo poder de fortalecimento da estrutura granular do amido pelo cloreto de sódio. A temperatura de viscosidade máxima permaneceu praticamente constante, tendo alcança

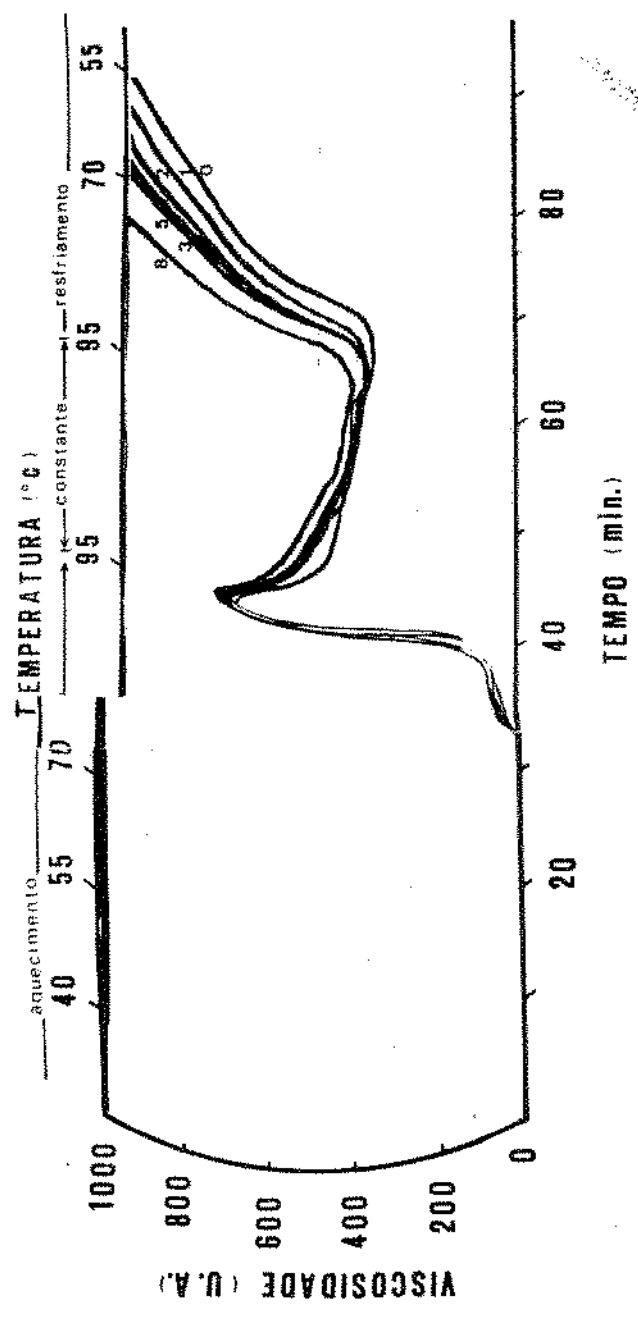


Figura 22. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade durante a maceração de quireira de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA XV

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz

Características	Concentração (%)							
	0	1	2	3	5	8		
Temperatura inicial da pasta (°C)	72,25	72,25	73,75	74,50	76,75	77,50		
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	91,75	95,00	95,00	95,00	95,00	95,00		
Tempo para alcançar a viscosidade máxima (min.)	44,50	47,00	47,50	47,50	48,00	48,50		
Viscosidade máxima (U.A.)	685	835	775	750	735	770		
Viscosidade a 95°C (U.A.)	620	830	765	730	680	670		
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	370	590	550	550	540	570		
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	985	1080	1080	1080	1080	1120		

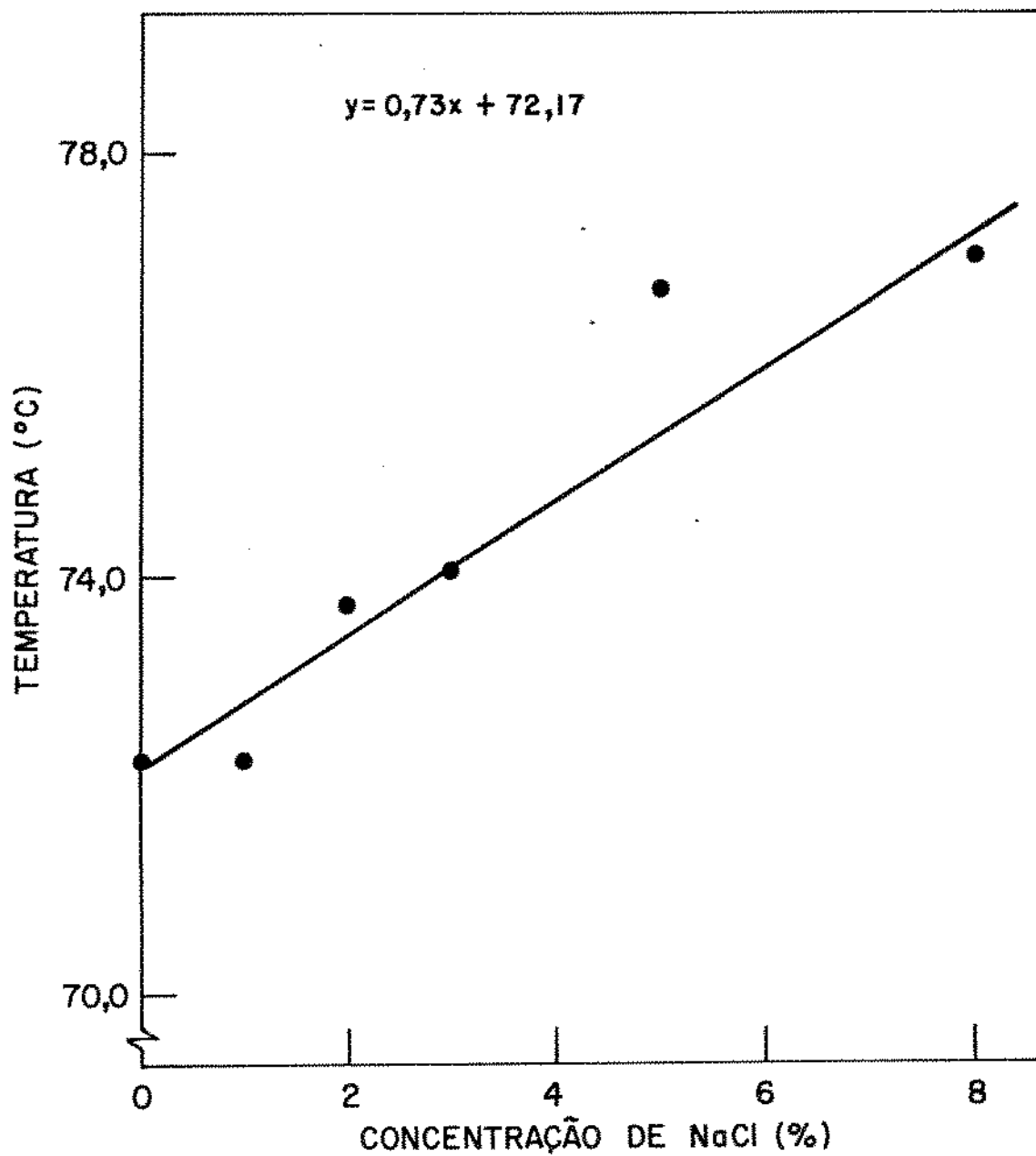


Figura 23. Correlação entre a concentração de NaCl e a temperatura inicial da pasta.

do 95°C (temperatura máxima alcançada pelo aparelho), apesar de ter-se observado um aumento no tempo para alcançar essa viscosidade. Esse efeito confirma novamente o fortalecimento das ligações internas dos grânulos de amido da quirera de arroz, pelo cloreto de sódio. Com o aumento da concentração de cloreto de sódio, verificou-se um pronunciado aumento de todas as características de viscosidade, até a concentração de 1,0%, uma pequena redução até 2,0%, permanecendo praticamente constante a maiores concentrações (figura 24).

O efeito de cloreto de sódio durante a maceração de quirera de arroz na retrogradação é apresentado nas tabelas XVI e XVII. Observou-se duas fases de retrogradação, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Na primeira fase, verificou-se um início mais rápido do fenômeno de retrogradação, como indicado pelo aumento da temperatura inicial e final até 1,0% de cloreto de sódio, permanecendo quase inalterada a concentrações mais elevadas. Na segunda fase, também foi observado o mesmo comportamento na temperatura inicial. A correlação é expressa pelas equações das retas, podendo-se notar que houve um aumento da tendência a retrogradação, a 1,0% de cloreto de sódio, com pequenas variações a concentrações mais elevadas (figura 25). A maceração de quirera de arroz, em presença de cloreto de sódio diminuiu a taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.), na primeira fase de retrogradação até a concentração de 1,0%, aumentando ligeiramente, em seguida. Na segunda fase, houve um aumento, até a

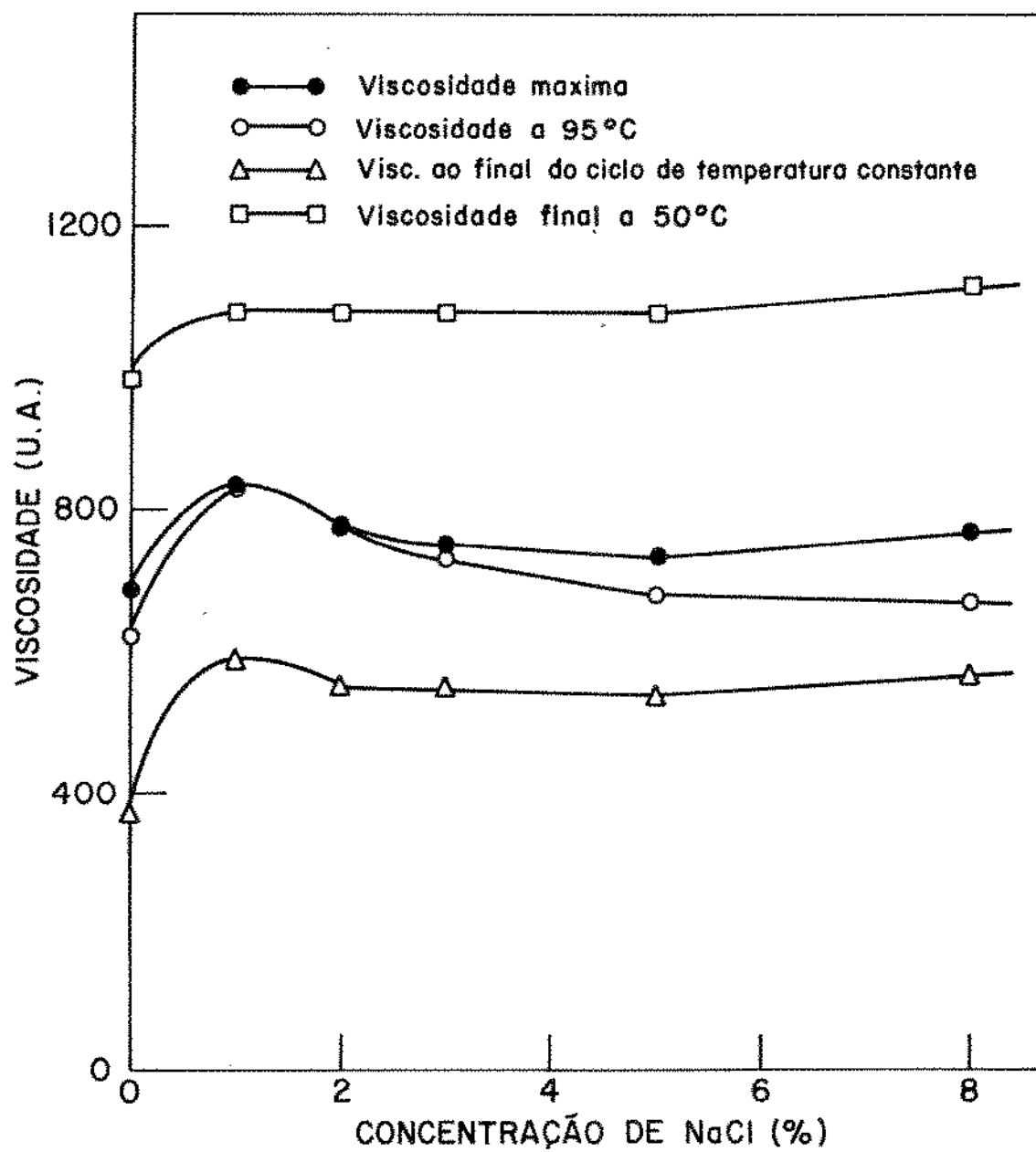


Figura 24. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade durante a maceração de quireira de arroz.



TABELA XVI

Efeito da concentração de cloreto de sódio na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação

Concentração (%)	Retrogradação			Coeficiente de correlação
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	
0	78,50	69,50	$y = -24,7x + 2309$	0,997
1	87,50	82,25	$y = -19,3x + 2306$	0,998
2	87,50	82,25	$y = -19,0x + 2236$	0,999
3	87,50	82,25	$y = -19,0x + 2236$	0,999
5	87,50	82,25	$y = -20,0x + 2320$	1,000
8	88,25	83,00	$y = -21,0x + 2436$	0,999

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA XVII

Efeito da concentração de cloreto de sódio na maceração de quireira durante a segunda fase de retrogradação

Concentração (%)	Retrogradação		
	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
0	65,75	$y = -12,5x + 1490$	0,998
1	80,00	$y = -17,5x + 2141$	0,995
2	80,75	$y = -15,2x + 1920$	0,998
3	80,75	$y = -14,6x + 1880$	0,999
5	80,75	$y = -14,7x + 1877$	0,999
8	81,50	$y = -15,1x + 1943$	0,997

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.I.A.)

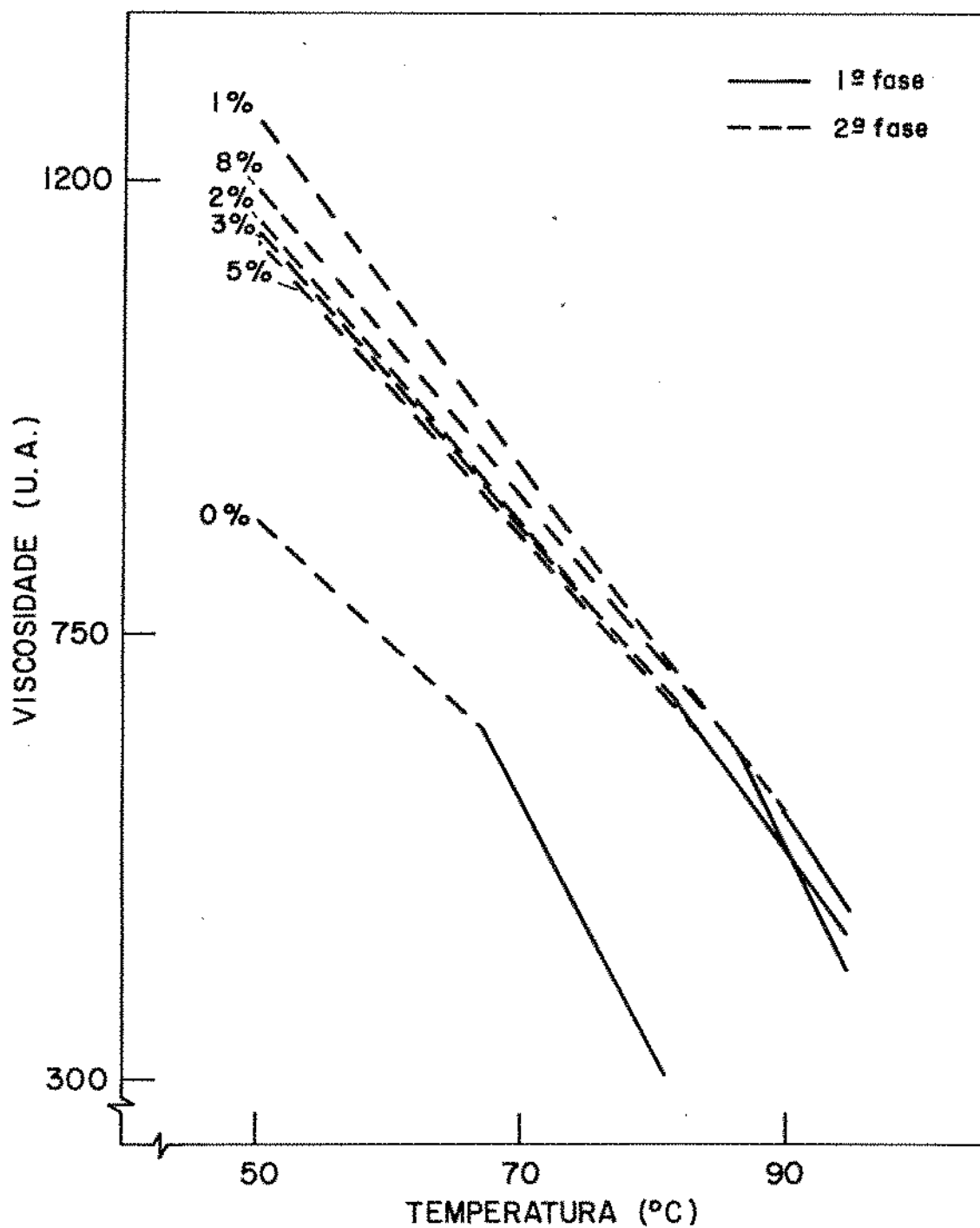


Figura 25. Efeito da concentração de NaCl sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

concentração de 1,0%, diminuindo até 2,0%, mantendo-se quase inalterada a maiores concentrações (figura 26).

A influência da concentração de soluções de hidróxido de cálcio durante a maceração de quirera de arroz nas características de viscosidade é exposta na figura 27 e analisada na tabela XVIII. Foi usado as concentrações de 55 e 110 ppm das soluções de hidróxido de cálcio devido a sua baixa solubilidade em água a 25°C. Observou-se que, a baixas concentrações de hidróxido de cálcio, houve um pequeno aumento da temperatura inicial da pasta e temperatura de viscosidade máxima, alcançando um máximo na concentração de 55 ppm, diminuindo a concentrações mais altas. Verificou-se também que, todas as características de viscosidade aumentaram, à medida que a concentração de hidróxido de cálcio foi aumentada até 55 ppm. A concentrações mais elevadas, quase não houve alteração.

O efeito da maceração de quirera de arroz, em presença de hidróxido de cálcio sobre a retrogradação foi também estudado, observando-se duas fases, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Observou-se que nas duas fases, houve um início mais rápido do fenômeno de retrogradação, como indicado pelo aumento da temperatura inicial, como também da temperatura final durante a primeira fase, quando foi aumentada a concentração de hidróxido de cálcio, como apresentado na tabela XIX. A correlação entre a temperatura e a viscosidade, durante a retrogradação, expressa pelas equações das retas tem uma maior inclinação das retas na primeira fase do que na segunda

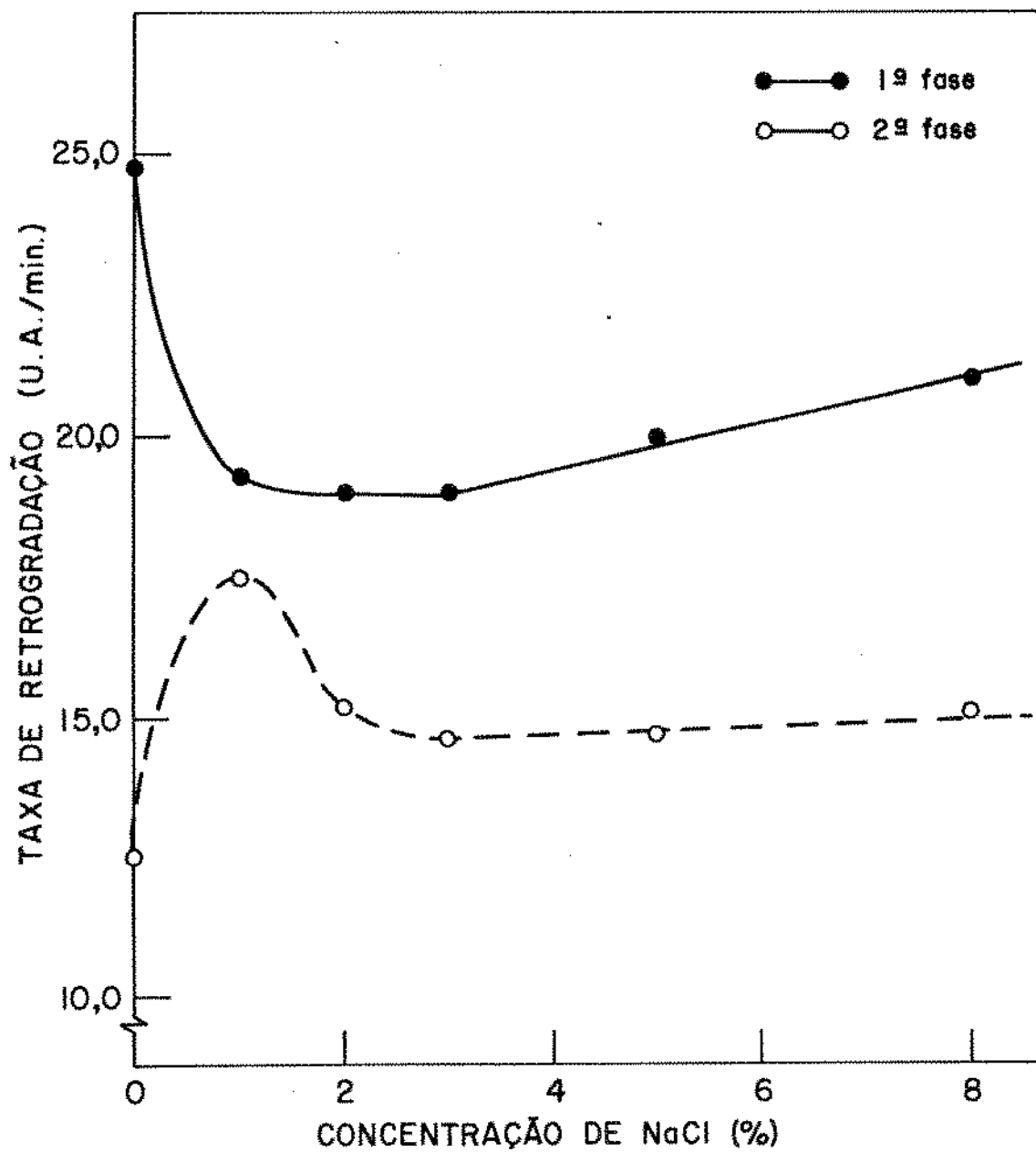


Figura 26. Efeito da concentração de NaCl sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera.

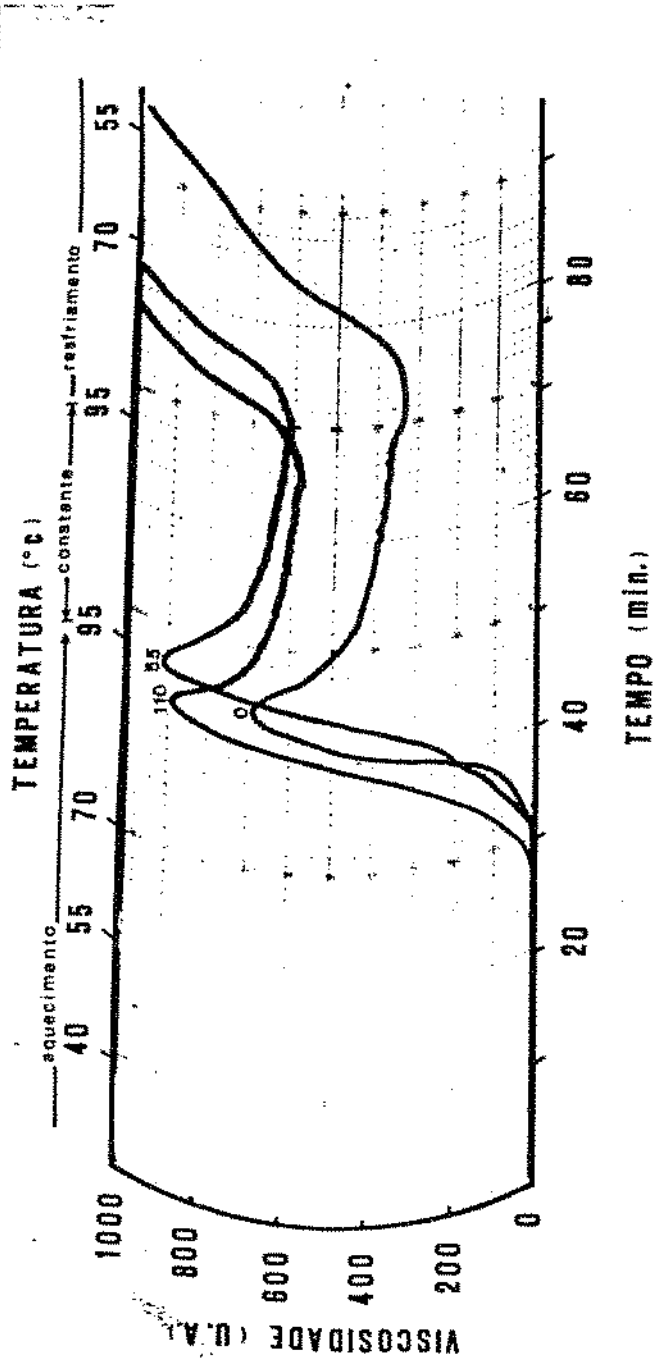


Figura 27. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre as características de viscosidade durante a maceração de quireira de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA XVIII

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz

Características	Concentração (ppm)		
	0	55	110
Temperatura inicial da pasta (°C)	72,25	73,00	68,50
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	91,75	95,00	90,25
Tempo para alcançar a viscosidade máxima (min.)	44,50	47,50	43,50
Viscosidade máxima (U.A.)	685	920	890
Viscosidade a 95°C (U.A.)	620	880	750
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	370	625	590
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	985	1520	1480

TABELA XIX

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio na maceração de quireira durante a primeira e segunda fase de retrogradação

Concentração		Retrogradação			Coeficiente de correlação
(ppm)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta		
Primeira fase					
0	78,50	69,50	$y = -24,7x + 2309$	0,997	
55	82,25	78,50	$y = -43,3x + 4220$	0,999	
110	89,00	83,75	$y = -38,7x + 4066$	0,991	
Segunda fase					
0	65,75	-	$y = -12,5x + 1490$	0,998	
55	77,00	-	$y = -28,7x + 3080$	0,998	
110	82,25	-	$y = -25,0x + 2943$	0,999	

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)



fase de retrogradação (figura 28). A taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.), nas duas fases, aumentou até a concentração de 55 ppm, diminuindo, em seguida, quando a concentração foi aumentada a 110 ppm (figura 29). Portanto, o processo de maceração modificou bastante o efeito de hidróxido de cálcio sobre a retrogradação, quando comparado a adição direta deste sal a farinha de quirera de arroz.

#### ii. Absorção e solubilidade em água

A influência da concentração de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz macerada a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1,0$ , por 30 minutos é apresentada na tabela XX. O índice de solubilidade em água aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração de cloreto de sódio, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,990, como mostrado na figura 30. Este fato pode ser explicado com base no fenômeno de penetração de cloreto de sódio na quirera de arroz e provável liberação em solução aquosa, por ocasião do método de análise empregado.

A influência da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água é apresentada na tabela XXI. Os resultados obtidos para o índice de solubilidade em água mostram que esse índice apresentou

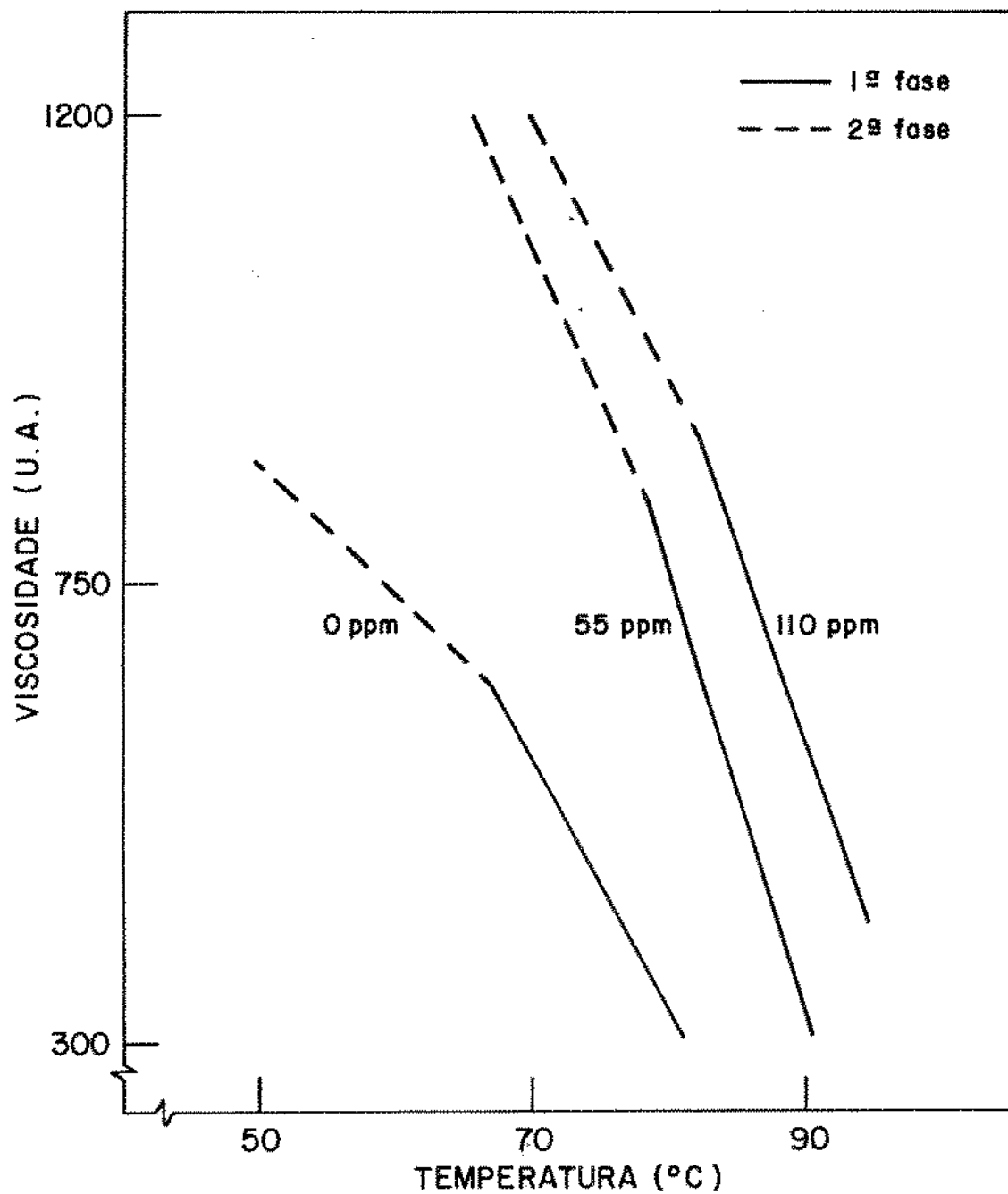


Figura 28. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

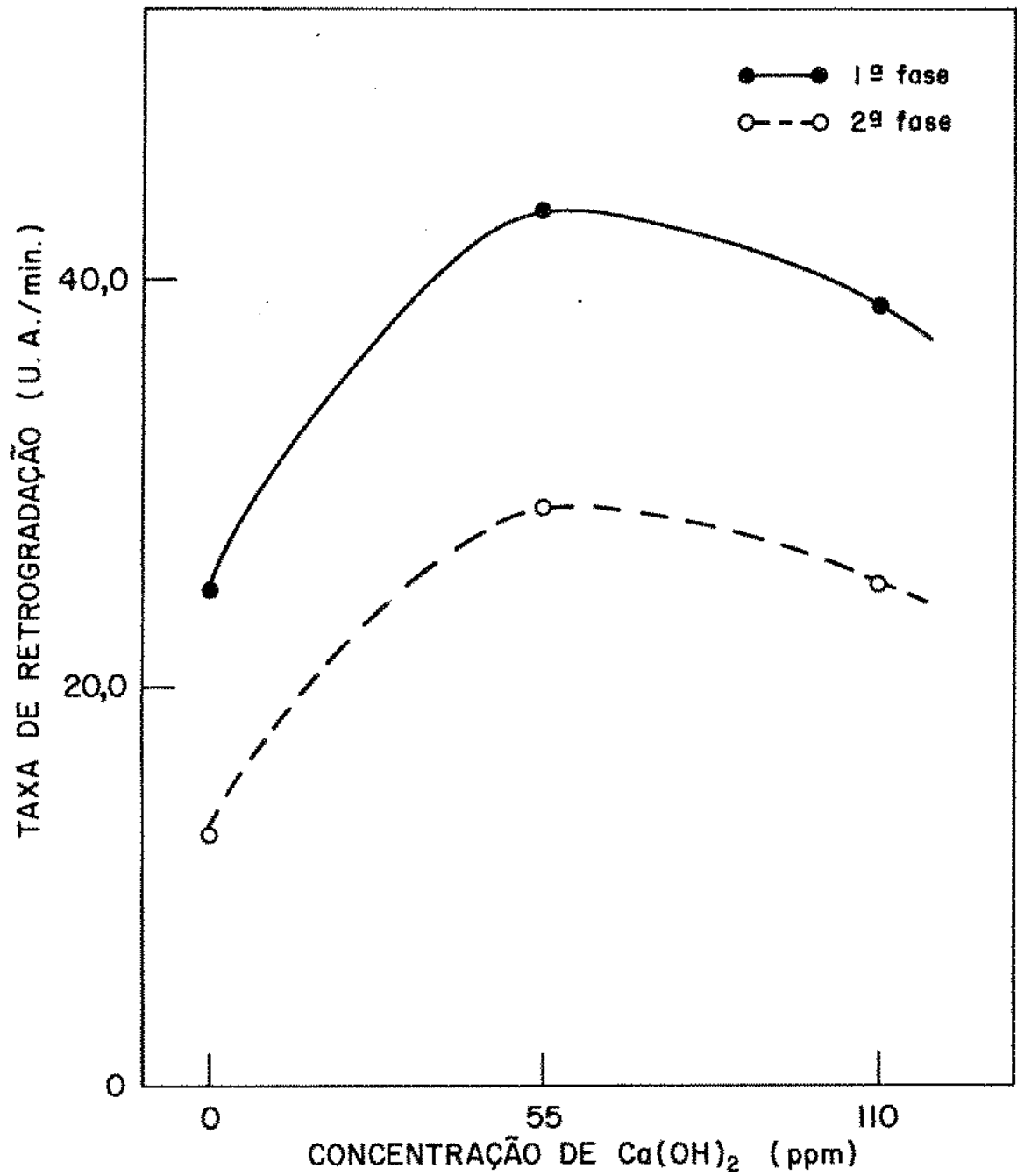


Figura 29. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre a taxa de retrogradação na maceração de quírrera.

TABELA XX

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

Concentração %	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
0	2,8	2,5
1	2,9	2,5
2	3,2	4,8
3	3,3	5,8
5	3,3	8,2
8	3,2	11,0

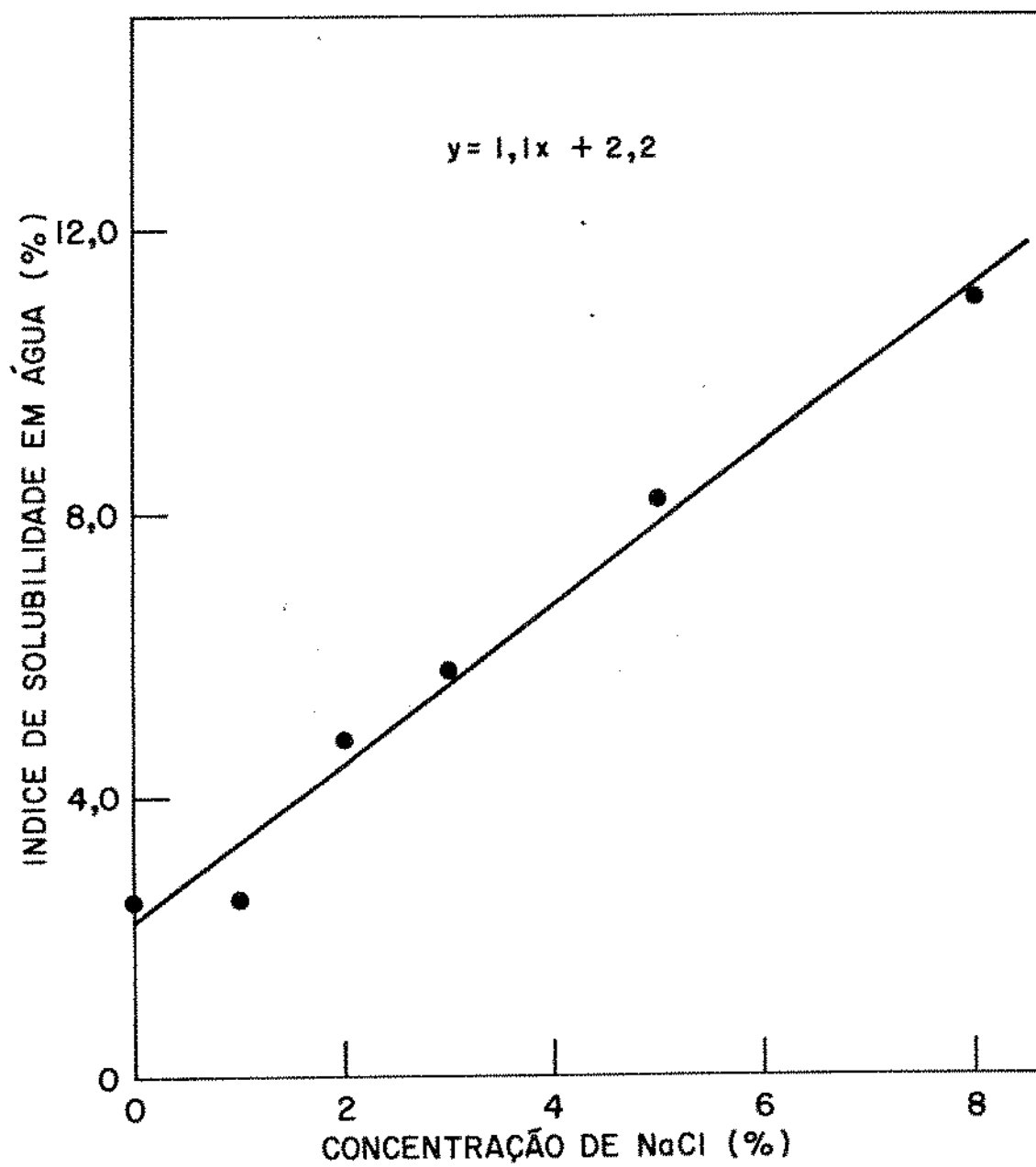


Figura 30. Efeito da concentração de NaCl sobre o índice de solubilidade em água de quirera macerada a 25°C por 30 minutos.

TABELA XXI

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

Concentração (ppm)	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
0	2,8	2,5
55	2,8	1,0
110	2,8	0,8

um aumento considerável com o aumento da concentração de hidróxido de cálcio (figura 31).

b. Efeito da concentração hidrogeniônica

i. Características dos viscoamilogramas

O efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera de arroz, durante a maceração é apresentado na figura 32 e analisado na tabela XXII. Observou-se que não houve modificações consideráveis na temperatura inicial da pasta e na temperatura de viscosidade máxima. Verificou-se a existência de uma correlação não linear entre as características de viscosidade e o abaixamento do pH, podendo-se notar que no intervalo de pH de 6,1 a 2,0, não houve modificações significativas sobre as características de viscosidade de quirera de arroz macerada, nas condições do ensaio. a pH menor que 2,0, observou-se uma marcada diminuição dessas características, como mostrado na figura 33. Pode-se também observar que o pH 0,7 modificou completamente a curva do viscoamilograma, reduzindo a viscosidade a praticamente zero. Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que, as amostras com pH inferior a 2,0 a maior parte das moléculas de amido foi transformada em moléculas menores, através da hidrólise ácida. O grau de gelatinização de quirera de arroz, maceraca a 25°C, por 30 minutos,

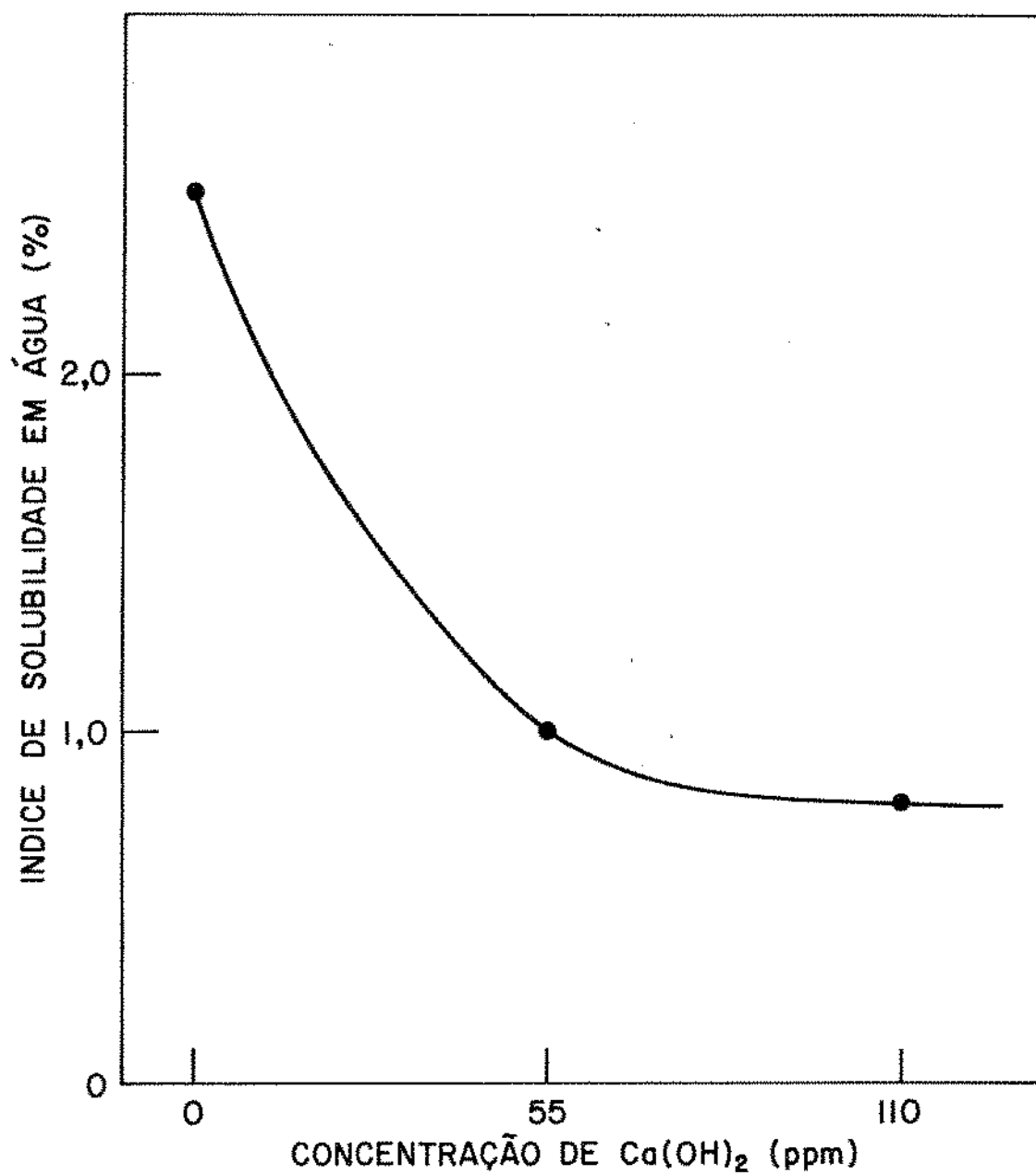


Figura 31. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre o índice de solubilidade em água de quirefa macerada a  $25^\circ\text{C}$  por 30 minutos.



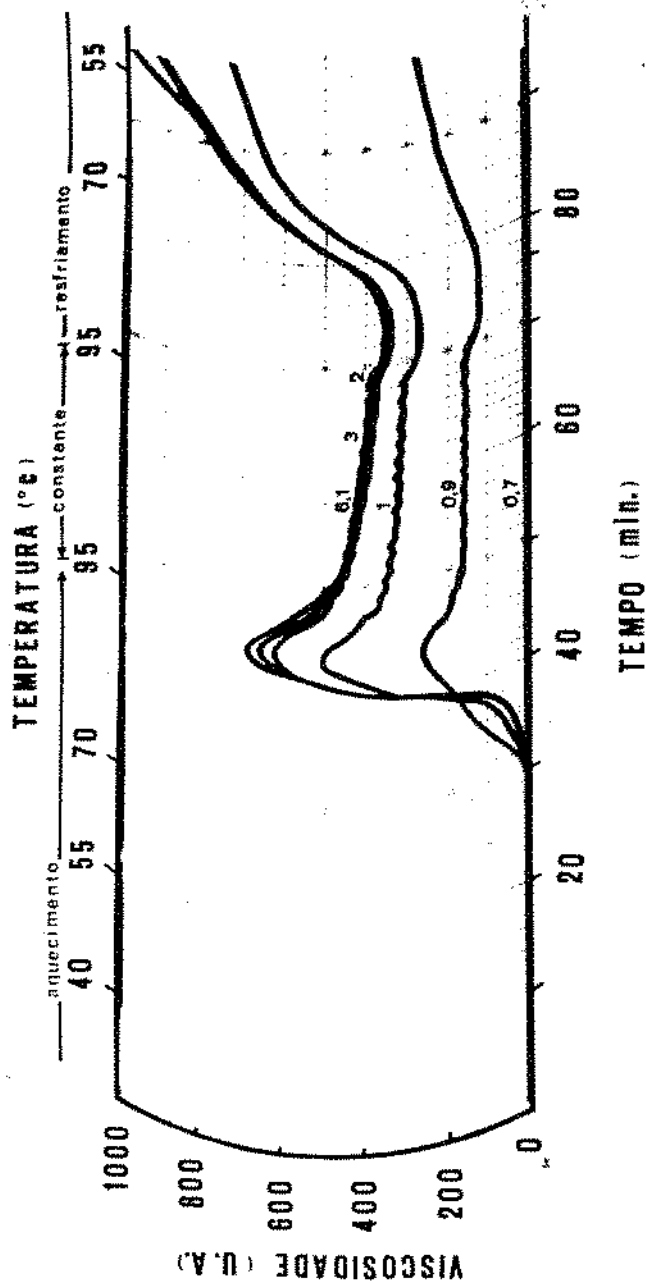


Figura 32. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quireira de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA XXII

Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quí-  
 rera de arroz

Características	pH					
	6,1	3,0	2,0	1,0	0,9	0,7
Temperatura inicial da pasta (°C)	72,25	73,50	73,50	73,00	73,00	-
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	91,75	91,50	91,50	91,00	91,00	-
Viscosidade máxima (U.A.)	685	655	615	500	260	0
Viscosidade a 95°C (U.A.)	620	585	560	425	195	0
Viscosidade ao final do ciclo de tempe- ratura constante (U.A.)	370	390	380	310	155	0
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	985	920	900	710	270	0

4186/BC

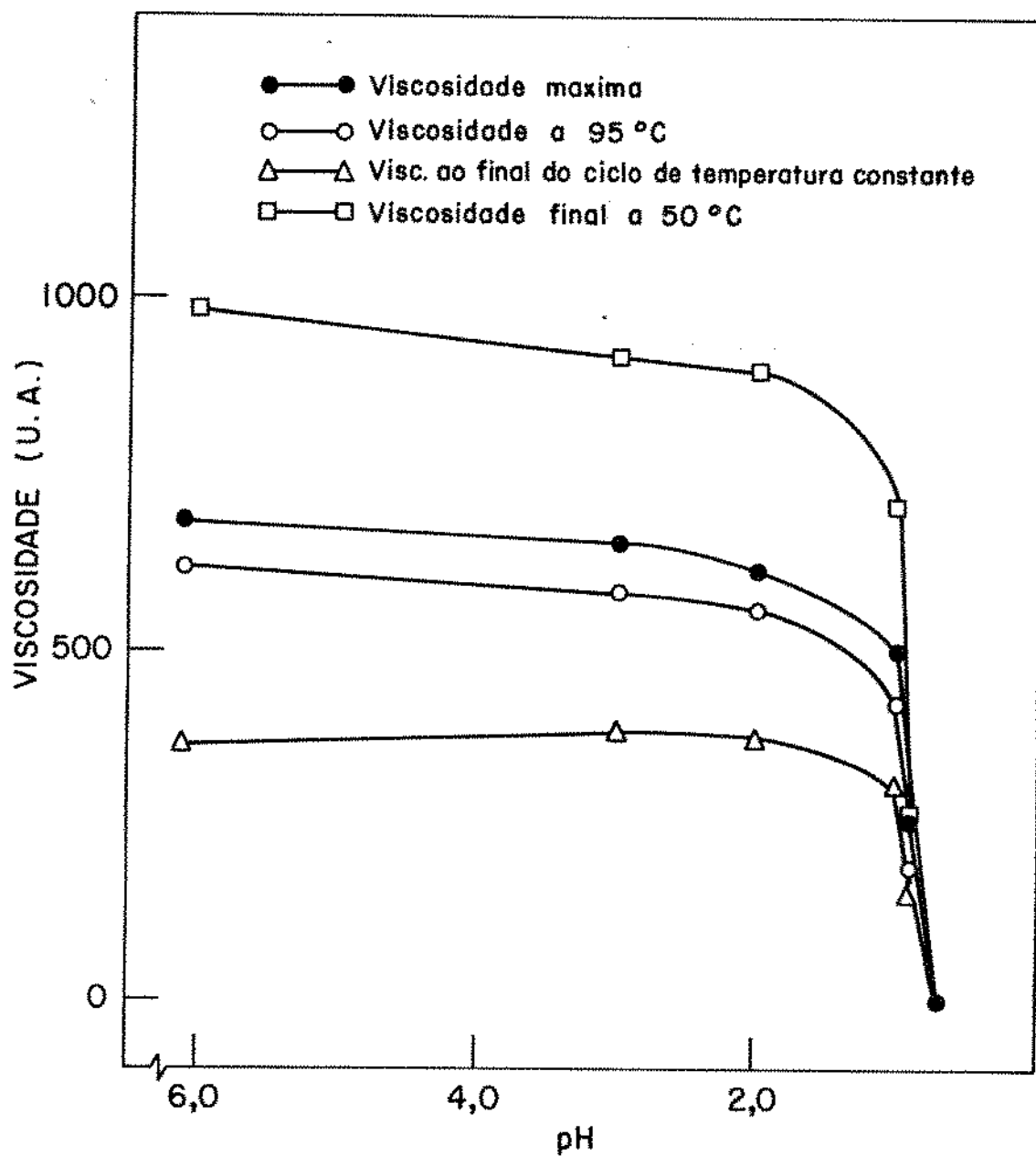


Figura 33. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz.

foi profundamente afetado pela adição de ácido clorídrico, permitindo a obtenção de produtos finais com características variadas.

Observou-se duas fases de retrogradação, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C, no intervalo de pH de 6,1 a 0,9. Verificou-se um atraso do início do fenômeno de retrogradação como indicado pela diminuição da temperatura inicial e final durante a primeira fase de retrogradação, não havendo nenhuma retrogradação a pH menor que 0,9. A correlação entre a temperatura e a viscosidade, expressa pelas equações das retas e apresentada nas tabelas XXIII e XXIV. Essa correlação tem uma maior inclinação das retas na primeira fase do que na segunda fase (figura 34). A taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.), apresentou um pequeno aumento com o abaixamento do pH, até pH 2,0, diminuindo bruscamente a menores valores de pH (figura 35). Esta observação está de acordo com os resultados apresentados por Whistler e Johnson (62).

Através do uso de ácido clorídrico, a tendência a retrogradação aumentou ligeiramente até pH 3,0, diminuindo a pH mais baixo, sem nenhuma tendência a pH menor que 0,9.

O efeito do pH básico nos viscoamilogramas de quirera de arroz, durante a maceração é apresentado na figura 36 e analisado na tabela XXV. Observou-se que a temperatura de viscosidade máxima aumentou a pH maiores que 13,6. Pode-se verificar que, com o aumento do pH de 6,1 a 12,0, houve uma diminui

TABELA XXIII

Efeito do pH ácido na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação

pH	Retrogradação			
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	78,50	69,50	$y = -24,7x + 2309$	0,997
3,0	78,50	69,50	$y = -25,1x + 2341$	0,996
2,0	77,50	67,75	$y = -25,9x + 2407$	0,998
1,0	77,00	68,75	$y = -24,6x + 2215$	0,999
0,9	75,50	66,50	$y = - 7,1x + 671$	0,997

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA XXIV

Efeito do pH ácido na maceração de quirera durante a segunda fase de retrogradação

pH	Retrogradação		
	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	65,75	$y = -12,5x + 1490$	0,998
3,0	65,75	$y = -14,7x + 1636$	0,999
2,0	65,00	$y = -14,7x + 1657$	0,999
1,0	62,75	$y = - 6,9x + 1060$	0,999
0,9	62,75	$y = - 4,1x + 474$	0,996

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

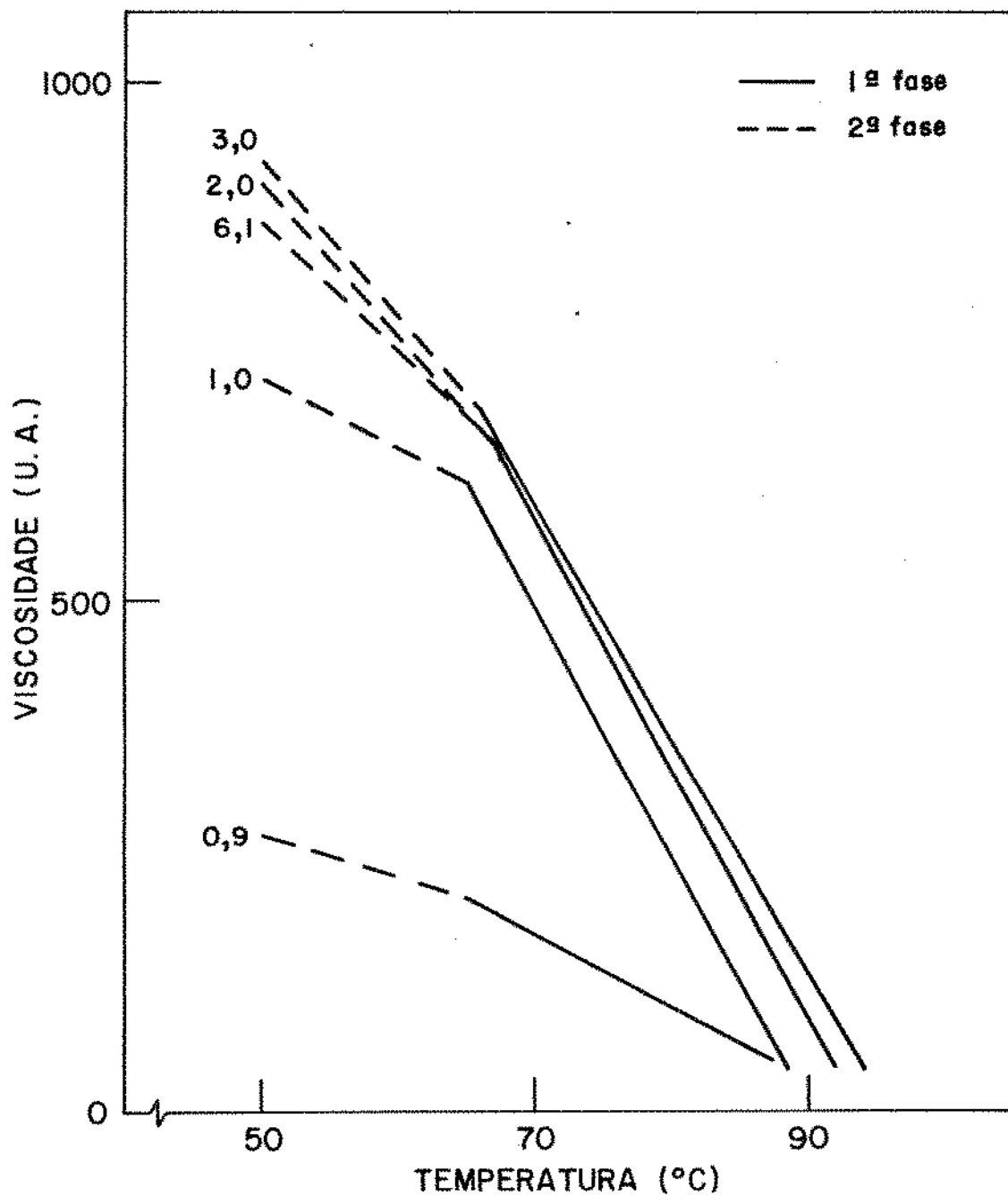


Figura 34. Efeito do pH ácido sobre a viscosidade na maceração de quirera durante a 1ª e 2ª fase de retrogradação.

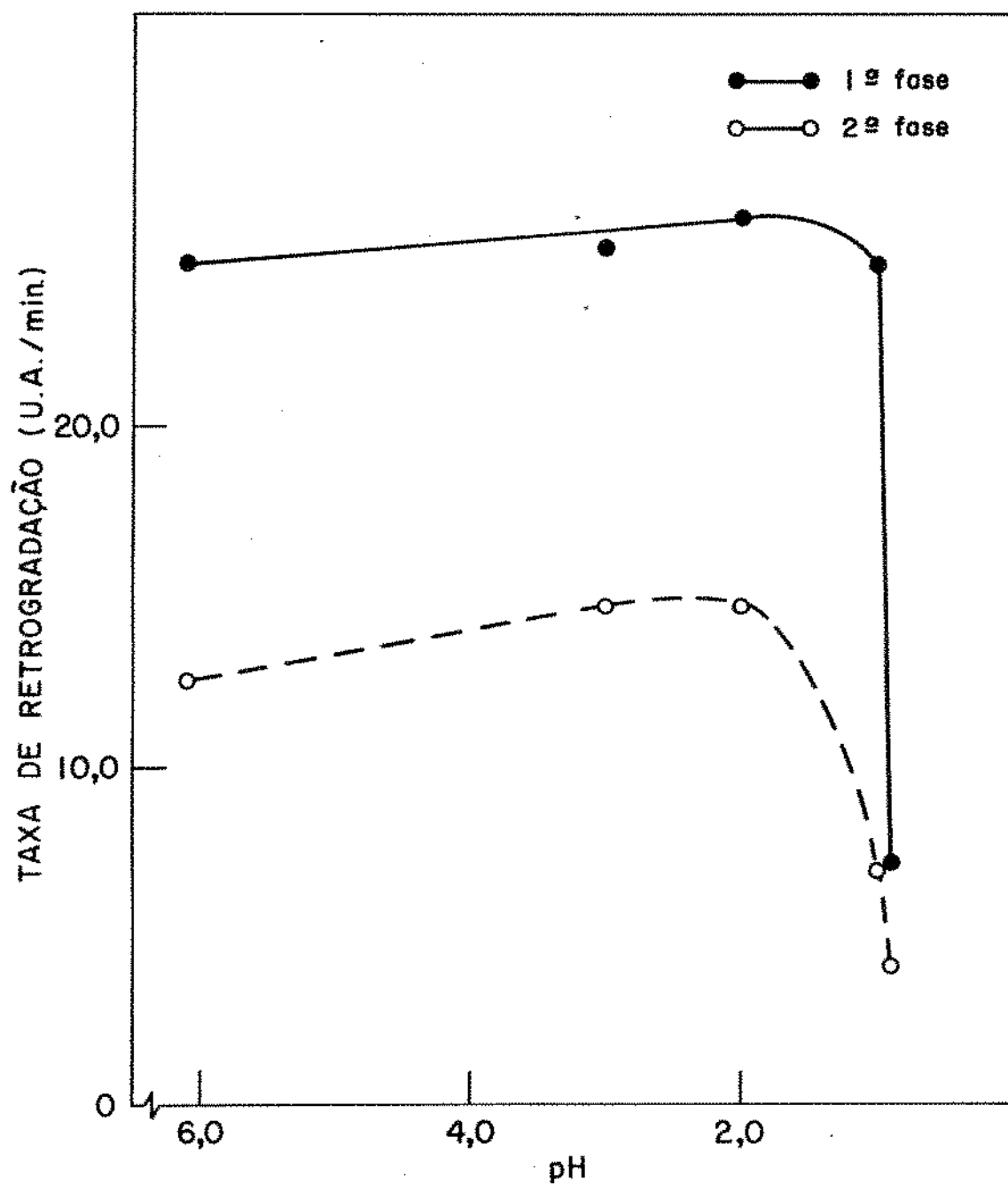


Figura 35. Efeito do pH ácido sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera.



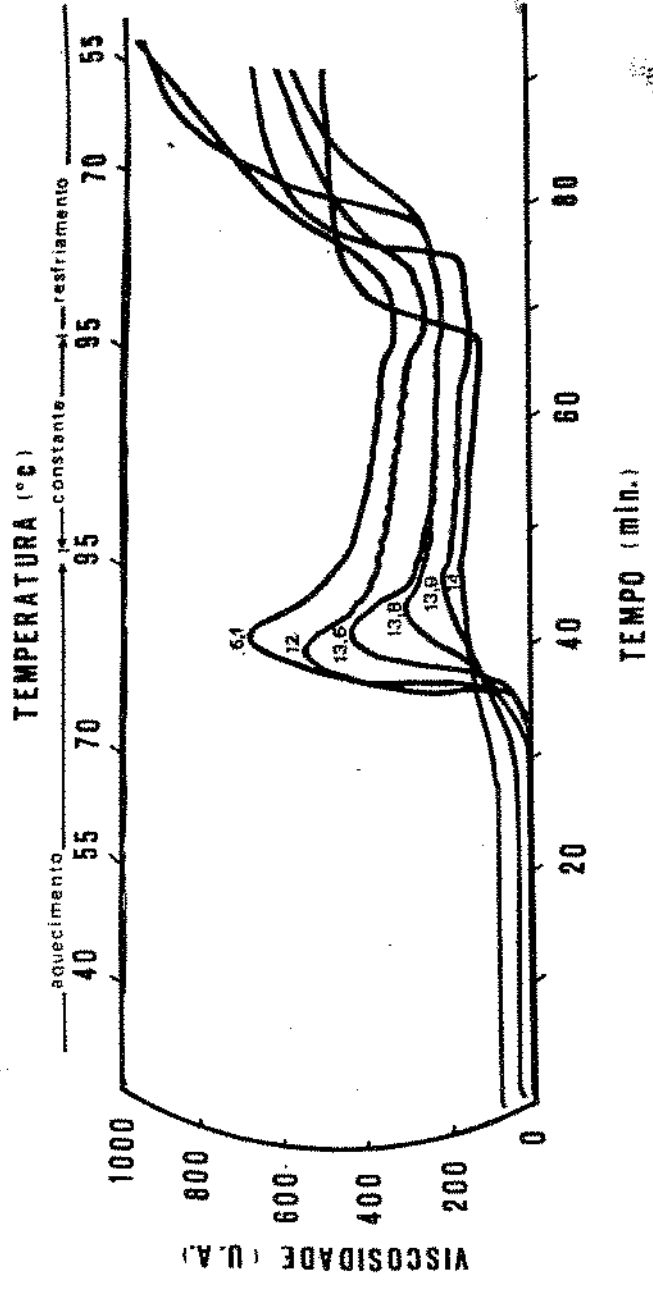


Figura 36. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quírrera de arroz nas curvas amilográficas.

TABELA XXV

Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz

Características	pH					
	6,1	12,0	13,6	13,8	13,9	14,0
Temperatura inicial da pasta (°C)	72,25	76,00	74,50	73,00	-(1)	-(1)
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	91,75	90,25	92,50	95,00	95,00	95,00
Viscosidade inicial (U.A.)	0	0	0	0	30	80
Tempo para alcançar a viscosidade máxima (min.)	44,50	43,50	45,00	47,00	48,50	48,50
Viscosidade máxima (U.A.)	685	555	440	315	225	170
Viscosidade a 95°C (U.A.)	620	450	410	310	210	170
Viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante (U.A.)	370	310	230	230	160	125
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	985	630	585	960	680	510

(1) A temperatura inicial da pasta não foi possível ser detectada em decorrência da gelatinização à temperatura ambiente (25°C) a esses valores de pH.

ção moderada das características de viscosidade (figura 37). A maiores valores de pH, notou-se uma redução de todas as características de viscosidade, exceto a viscosidade final a 50°C, que apresentou um considerável aumento no intervalo de pH de 13,6 a 13,8 e uma rápida redução a pH maior que 13,8. Observou-se ainda um aumento da viscosidade inicial, a pH 13,9 e 14,0, obtendo-se valores de 40 U.A. e 80 U.A., respectivamente. As partículas de quirera, após maceração em soluções de hidróxido de sódio, tornaram-se pegajosas ao tato, aderindo aos objetos e entre si, formando aglomerados e tornando-se amarela. Este efeito era tanto mais intenso quanto maior o pH, uma indicativa da gelatinização química.

O efeito do pH básico sobre a retrogradação, no processo de maceração, é apresentado nas tabelas XXVI e XXVII. Observou-se duas fases, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. Durante a primeira fase, verificou-se um atraso do início do fenômeno de retrogradação, como indicado pela diminuição da temperatura inicial e final, até o pH 13,8, aumentando a maiores valores de pH, quando o pH foi aumentado de 6,1 a 14,0. Na segunda fase, a temperatura inicial também diminuiu até pH 13,8, aumentando a maiores valores de pH. As correlações obtidas entre a temperatura e a viscosidade são expressas pelas equações das retas, podendo-se observar uma maior inclinação das retas na primeira fase do que na segunda fase. A taxa de retrogradação diminuiu com o aumento do pH, até pH 13,6, aumentando bruscamente a pH 13,8 e diminuindo a maiores

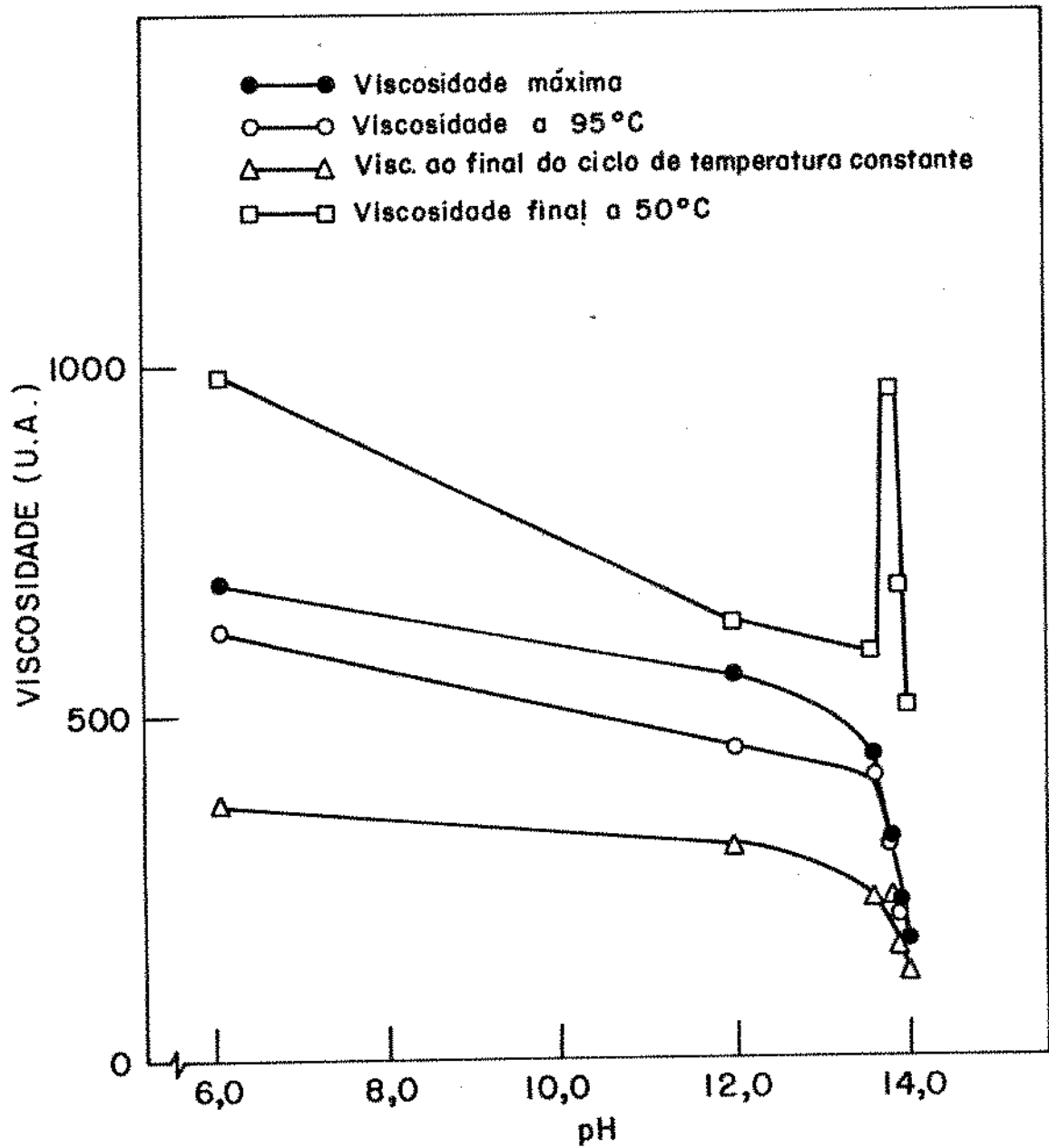


Figura 37. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade durante a maceração de quirera de arroz.

TABELA XXVI

Efeito do pH básico na maceração de quirera durante a primeira fase de retrogradação

pH	Retrogradação			
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	78,50	69,50	$y = -24,7x + 2309$	0,997
12,0	78,50	69,50	$y = -19,3x + 1812$	0,996
13,6	71,75	65,75	$y = -18,3x + 1583$	0,996
13,8	71,75	65,75	$y = -53,3x + 4089$	0,998
13,9	78,50	73,25	$y = -42,6x + 3601$	0,992
14,0	88,25	83,00	$y = -30,3x + 2877$	0,999

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA XXVII

Efeito do pH básico na maceração de quirera durante a segunda fase de retrogradação

pH	Retrogradação		
	Temperatura inicial (°C)	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	65,75	$y = -12,5x + 1490$	0,998
12,0	65,00	$y = - 7,4x + 1003$	0,997
13,6	59,00	$y = - 9,4x + 1056$	0,999
13,8	56,75	$y = - 8,0x + 1362$	0,986
13,9	62,75	$y = - 3,6x + 868$	0,995
14,0	68,00	$y = - 1,3x + 580$	0,965

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

valores de pH, na primeira fase. Na segunda fase, a taxa também obedeceu a mesma tendência, como mostrado na figura 38. Portanto, as modificações induzidas pelo hidróxido de sódio sobre a quirera de arroz foram caracterizadas por um pico a pH 13,6-13,8.

#### ii. Absorção e solubilidade em água

A influência do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz, no processo de maceração, é apresentada na tabela XXVIII. Observou-se um aumento nos índices de absorção e solubilidade em água a pH menor que 0,7 (figura 39). Este fato pode ser interpretado em decorrência da hidrólise ácida do amido, com aumento de moléculas solúveis e maior capacidade de absorção de água.

A influência do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz é apresentada na tabela XXIX. A partir do pH natural da farinha (pH 6,1), pode-se observar que o índice de absorção de água aumentou a pH maior que 13,6, enquanto que o índice de solubilidade em água, a pH maior que 12,0, como apresentado na figura 40.

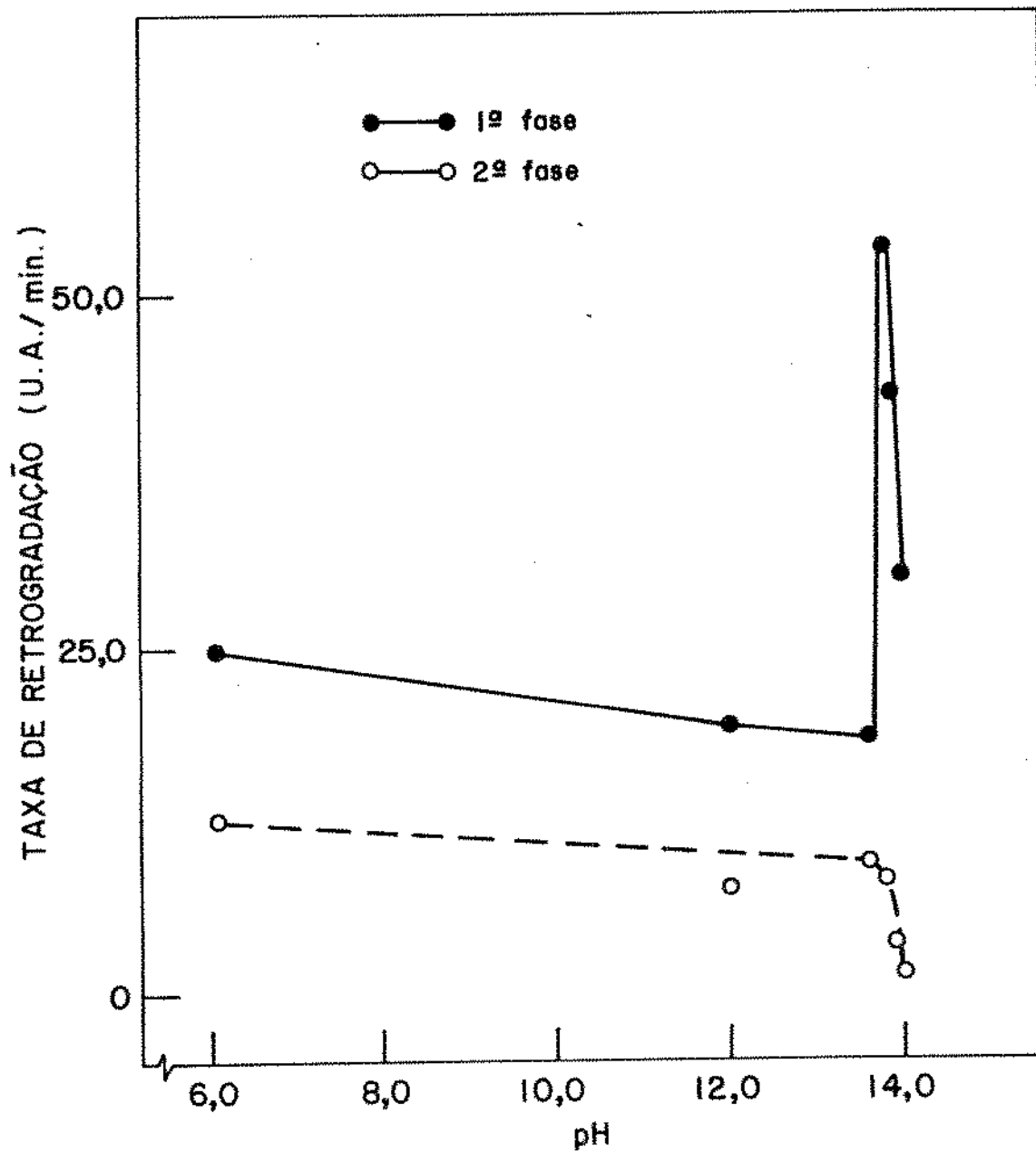


Figura 38. Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação na maceração de quirera.



TABELA XXVIII

Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

pH	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
6,1	2,8	2,5
3,0	2,8	2,5
2,0	2,8	2,5
1,0	2,8	2,5
0,7	2,9	4,6
0,4	3,1	13,5
0,2	3,3	17,4
0,1	3,9	30,7

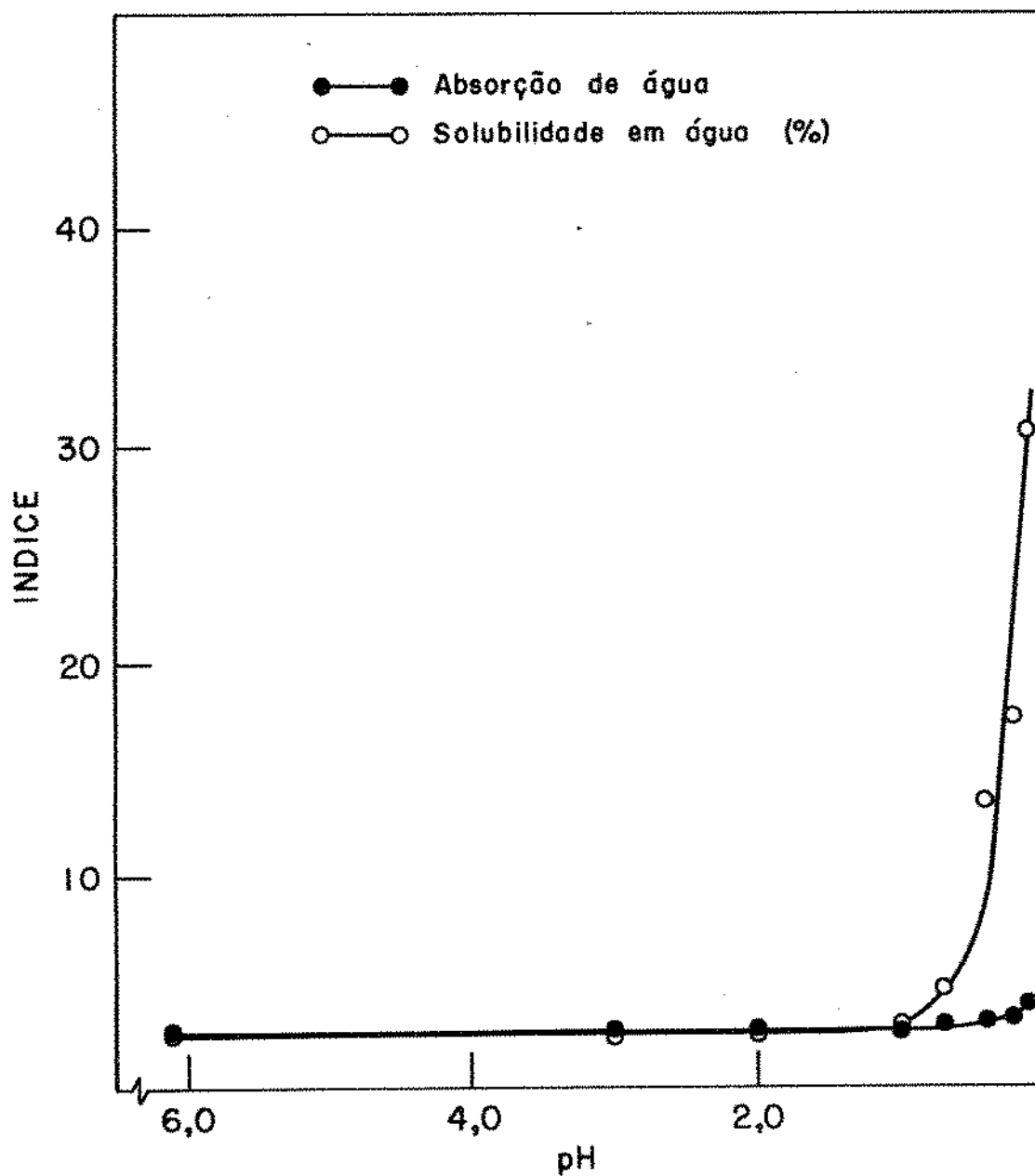


Figura 39. Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

TABELA XXIX

Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

pH	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
6,1	2,8	2,5
12,0	2,8	3,2
13,0	2,8	4,9
13,3	2,8	6,2
13,6	3,6	11,6
13,8	5,9	11,9
13,9	8,8	13,6
14,0	10,2	15,8

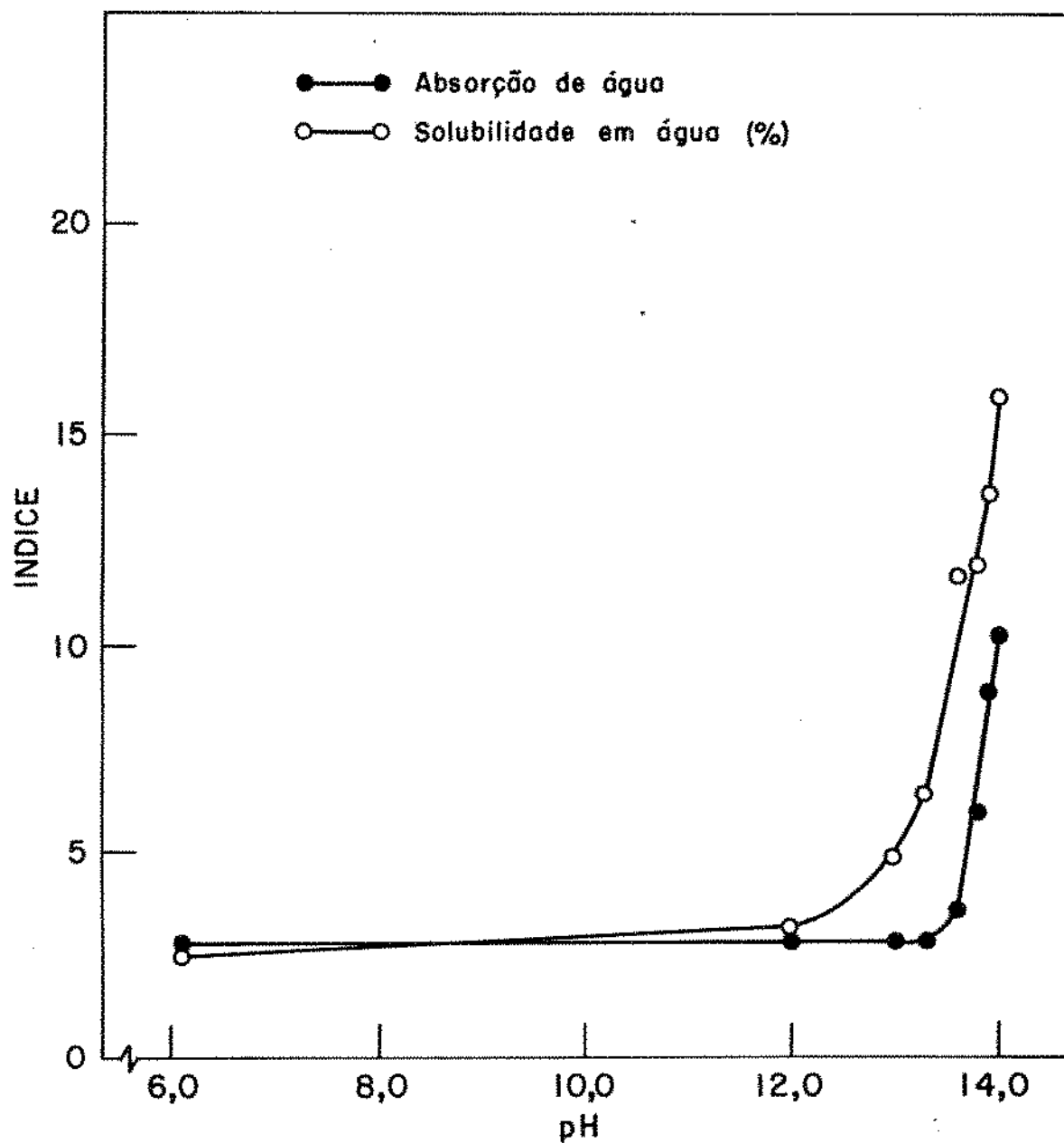


Figura 40. Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

### iii. Poder redutor

Em decorrência das marcadas alterações das características de viscosidade de quirera de arroz, sob efeito de diferentes pHs, as amostras foram também analisadas através do poder redutor.

A influência do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera de arroz é apresentada na tabela XXXI. O conteúdo de açúcares redutores e totais mostraram efeitos semelhantes, quando o pH foi diminuído de 6,1 a 0,1. O poder redutor, representado pelo conteúdo de açúcares redutores, aumentou acentuadamente a pH menor que 0,7. O teor de açúcares totais apresentou a mesma tendência, com um aumento mais pronunciado (figura 41). O fenômeno poderia ser creditado a hidrólise das moléculas de amido, por ocasião do tratamento ácido.

O efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera de arroz é apresentado na tabela XXXI. O poder redutor, representado pelo teor de açúcares redutores, diminuiu gradualmente do pH 6,1 a 12,0. A maiores valores de pH, ocorreu uma diminuição mais acentuada, o que indica uma possível degradação alcalina das moléculas de amilose e amilopectina e obtenção de D-isossacarinos (58) (figura 42). O conteúdo de açúcares totais mostrou um pequeno aumento no intervalo de pH de 6,1 a 13,0, aumentando marcadamente a pH mais elevado. Esses resultados estão de acordo com resultados ob-

TABELA XXX

Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais das farinhas de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

pH	Açúcares redutores (g/100 g)	Açúcares totais (g/100 g)
6,1	0,072	0,138
3,0	0,157	0,148
2,0	0,149	0,157
1,0	0,401*	0,167
0,7	0,535*	1,586
0,4	0,968	5,048
0,2	1,066	5,238
0,1	1,938	5,429

\* resultados obtidos através das figuras.

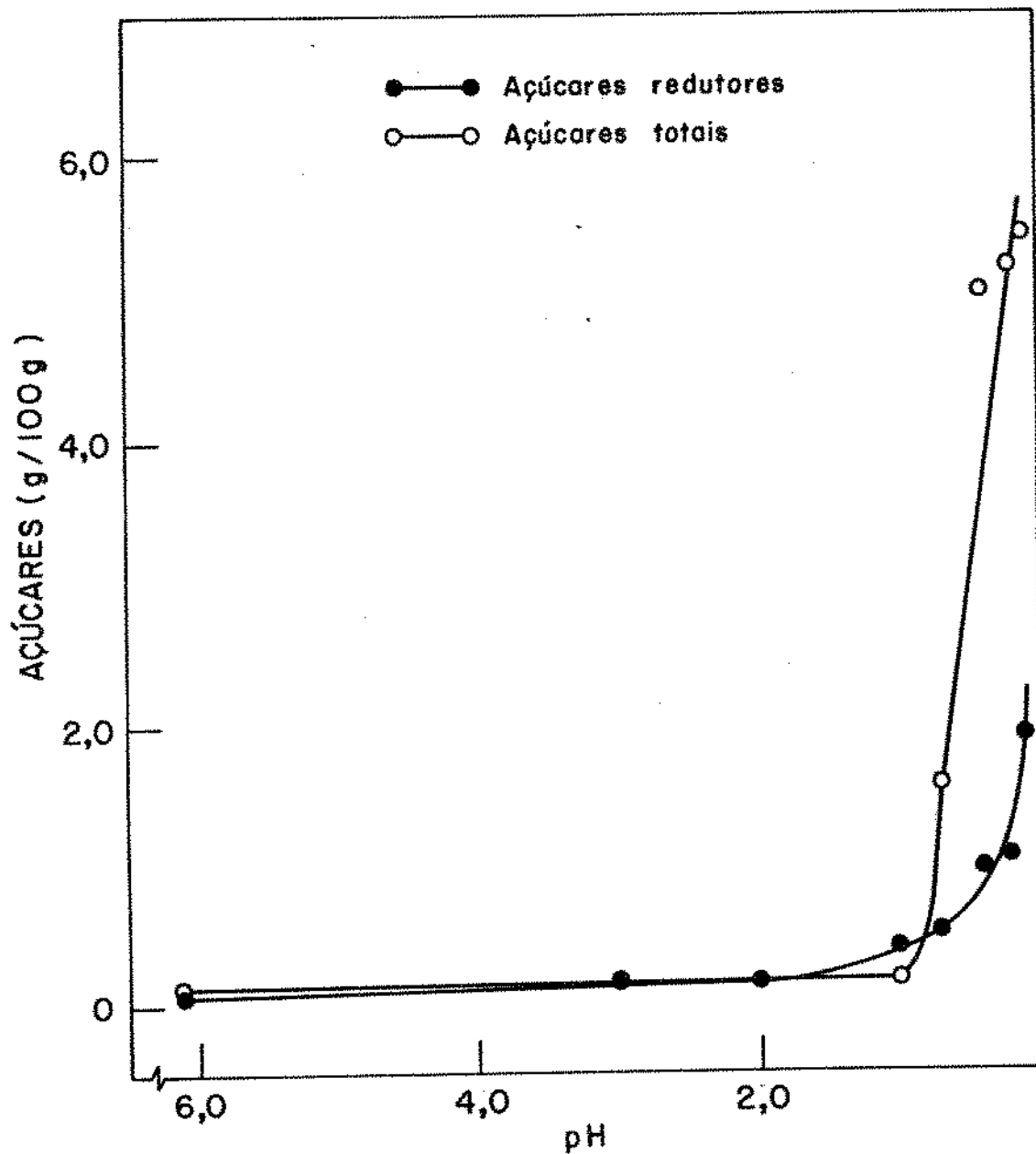


Figura 41. Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares reductores e totais de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

TABELA XXXI

Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais das farinhas de quírrera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

pH	Açúcares redutores (g/100 g)	Açúcares totais (g/100 g)
6,1	0,072	0,138
12,0	0,063	0,152
13,0	0,056	0,176
13,3	0,032	0,186
13,6	0,024	0,319
13,8	0,020	0,338
13,9	0,016	0,405
14,0	0,016	0,443



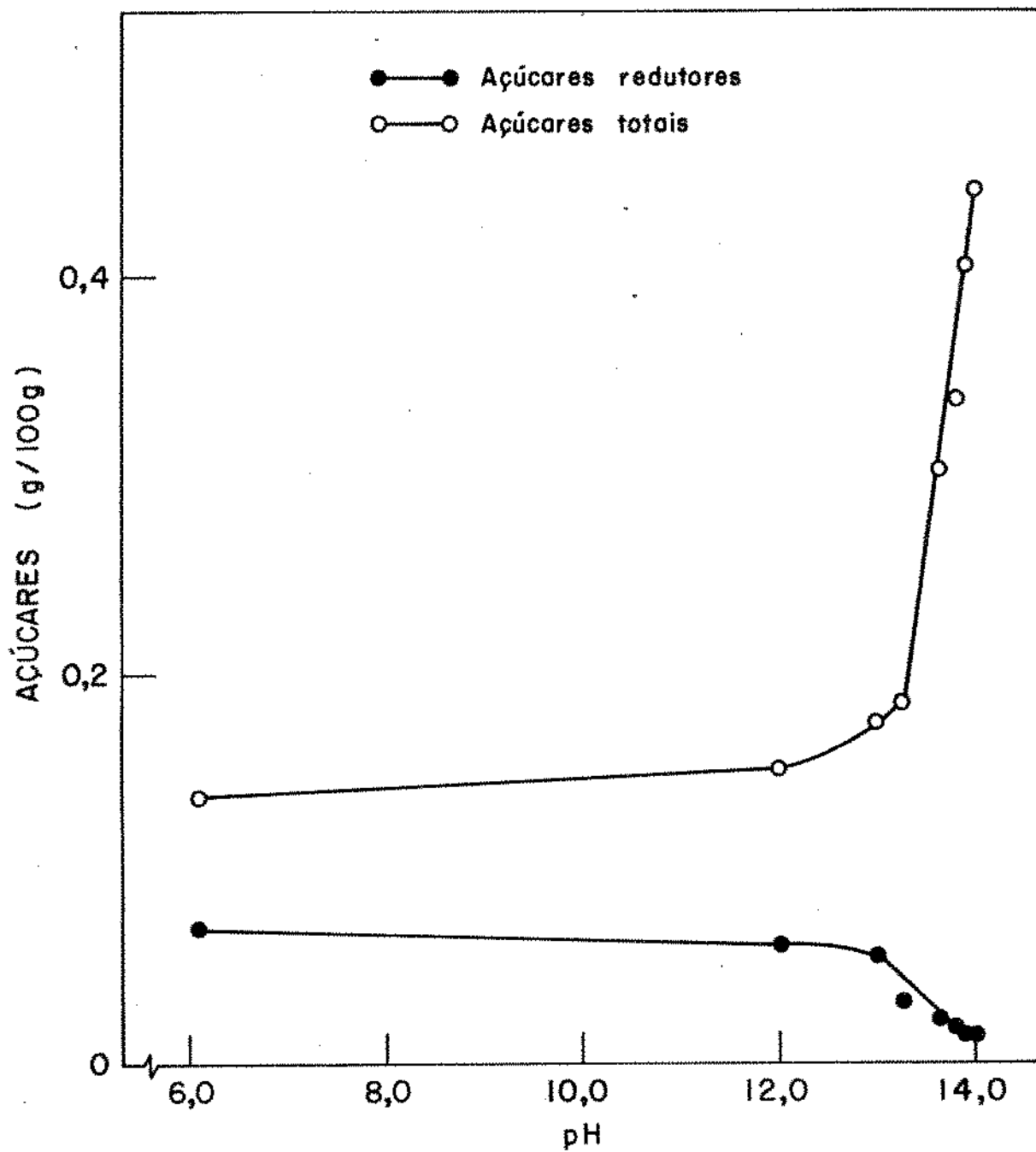


Figura 42. Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera de arroz macerada a 25°C por 30 minutos.

tidos por BeMiller (9).

### 3. Maceração e tratamento hidrotérmico de quirera de arroz

O estudo das modificações sofridas pela quirera de arroz macerada em soluções de cloreto de sódio, hidróxido de cálcio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, e em seguida, submetida a tratamento hidrotérmico com vapor, a 118°C, durante um minuto é apresentado a seguir. A temperatura e o tempo do tratamento hidrotérmico foram previamente determinados por Oliveira (41).

#### a. Efeito de sais

Foi estudado o efeito da concentração de cloreto de sódio e hidróxido de cálcio no tratamento hidrotérmico. Esse estudo foi feito através da avaliação das características de viscosidade, índice de absorção de água e índice de solubilidade em água das farinhas tratadas.

#### i. Características dos viscoamilogramas

Devido as modificações causadas no material pelo tratamento térmico com vapor, as curvas de viscosidade obtidas das

farinhas tratadas, não apresentaram o ponto de viscosidade máxima, normalmente encontrado nas farinhas não tratadas. Portanto, para efeito de comparação, foi usado somente os valores de viscosidade a 95°C, de viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante e de viscosidade final a 50°C. O efeito da concentração de soluções de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade de quirera de arroz tratada a 118°C por um minuto é apresentado na figura 43 e analisado na tabela XXXII. Observou-se que todas as características de viscosidade não sofreram modificações significativas, exceto a viscosidade a 50°C que diminuiu rapidamente, alcançando um mínimo na concentração de 3,0%, permanecendo quase inalterada a maiores concentrações. Em qualquer dos tratamentos a 118°C por um minuto, em presença de cloreto de sódio, não se pode constatar a existência de picos de viscosidade máxima, o que indica as profundas modificações estruturais causada nos grânulos de amido pelo tratamento hidrotérmico.

Na retrogradação de quirera de arroz tratada, em presença de cloreto de sódio, observou-se somente uma fase, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. A correlação entre a temperatura e a viscosidade é expressa pelas equações das retas, com uma diminuição na tendência a retrogradação até a concentração de 3,0%, mantendo-se quase inalterada a maiores concentrações (tabela XXXIII e figura 44). A taxa de retrogradação (representada pela inclinação das retas, U.A./min.), diminuiu até a concentração de 3,0%, mantendo-se praticamente

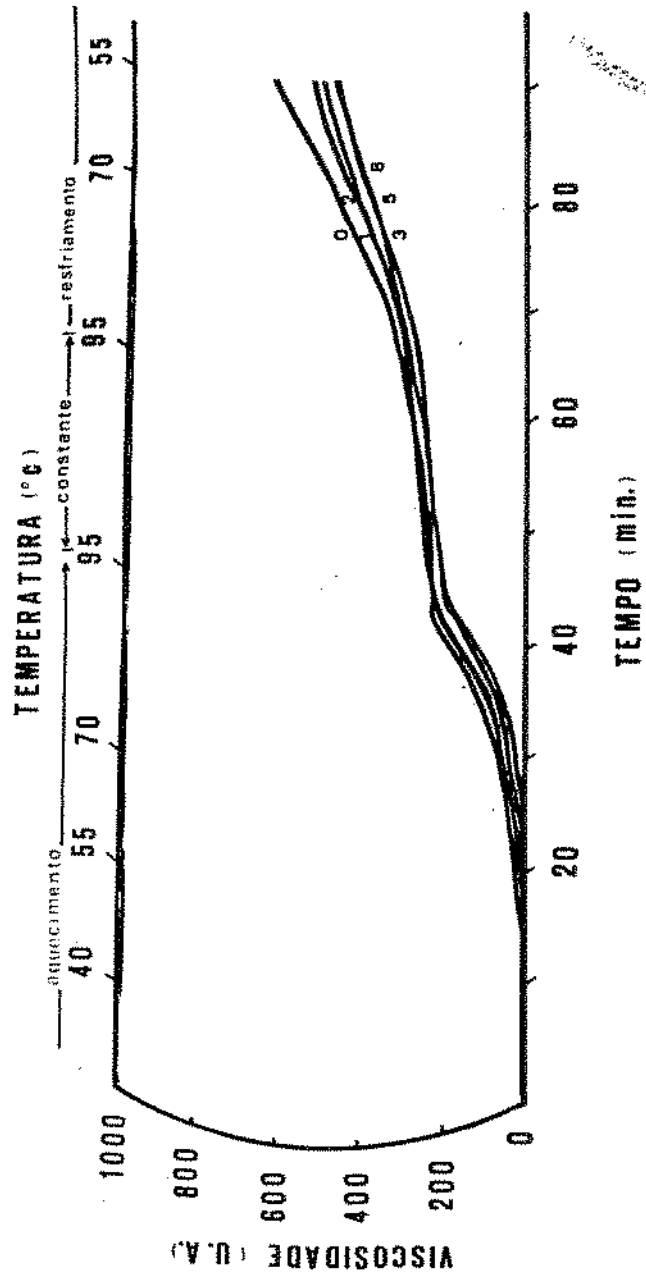


Figura 43. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de viscosidade de quífera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas.

TABELA XXXII

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de viscosidade das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

Concentração %	Viscosidade a 95°C (U.A.)	Viscosidade ao final do ciclo de temp. cons- tante (U.A.)	Viscosidade final a 50°C (U.A.)
0	230	300	630
1	230	295	530
2	215	285	510
3	190	275	485
5	185	265	470
8	195	260	485

TABELA XXXIII

Efeito da concentração de cloreto de sódio na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

Concentração %	Retrogradação	
	Equação da reta	Coefficiente de correlação
0	$y = -7,6x + 984$	0,989
1	$y = -5,8x + 826$	0,991
2	$y = -5,5x + 793$	0,994
3	$y = -4,6x + 704$	0,994
5	$y = -5,2x + 738$	0,995
8	$y = -5,3x + 749$	0,997

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

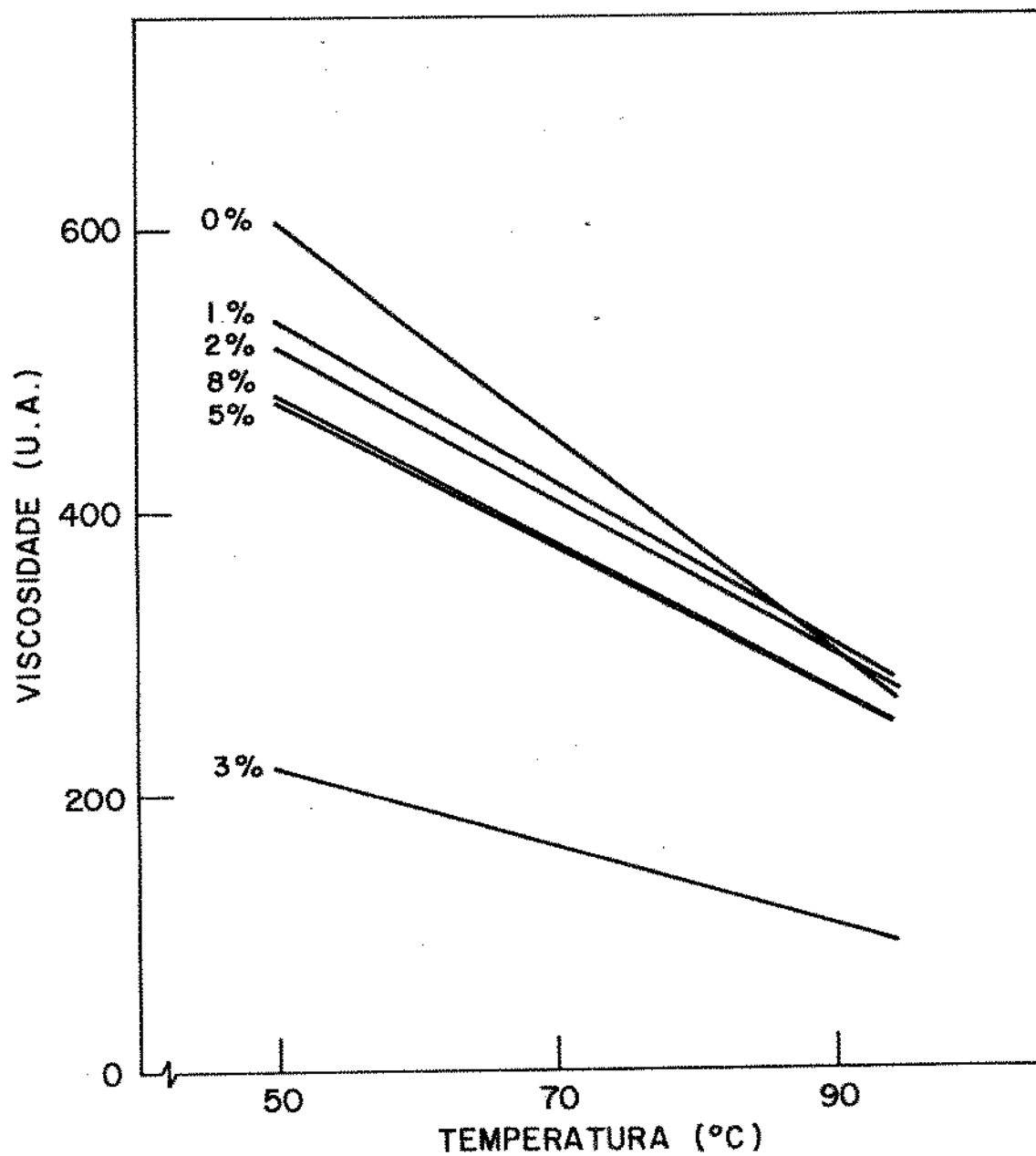


Figura 44. Efeito da concentração de NaCl na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

inalterada a maiores concentrações (figura 45).

O efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade de quirera de arroz tratada, é apresentado na figura 46 e analisado na tabela XXXIV. Observou-se que nenhuma das características de viscosidade foram alteradas com a adição de hidróxido de cálcio a quirera de arroz. Com base nesses resultados, hidróxido de cálcio não modificou o grau de gelatinização, nas concentrações em estudo.

A retrogradação de quirera de arroz tratada em presença de hidróxido de cálcio foi também estudada, observando-se somente uma fase, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. A correlação entre a temperatura e a viscosidade, expressa pelas equações das retas, é apresentada na tabela XXXV. Essa correlação manteve-se praticamente inalterada. A taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.) apresentou um pequeno aumento com a concentração de hidróxido de cálcio.

## ii. Absorção e solubilidade em água

A influência de diversas concentrações de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera tratada é apresentada na tabela XXXVI. Verificou-se que estes produtos apresentaram fácil dispersão em água fria, não se observando nenhuma tendência a for



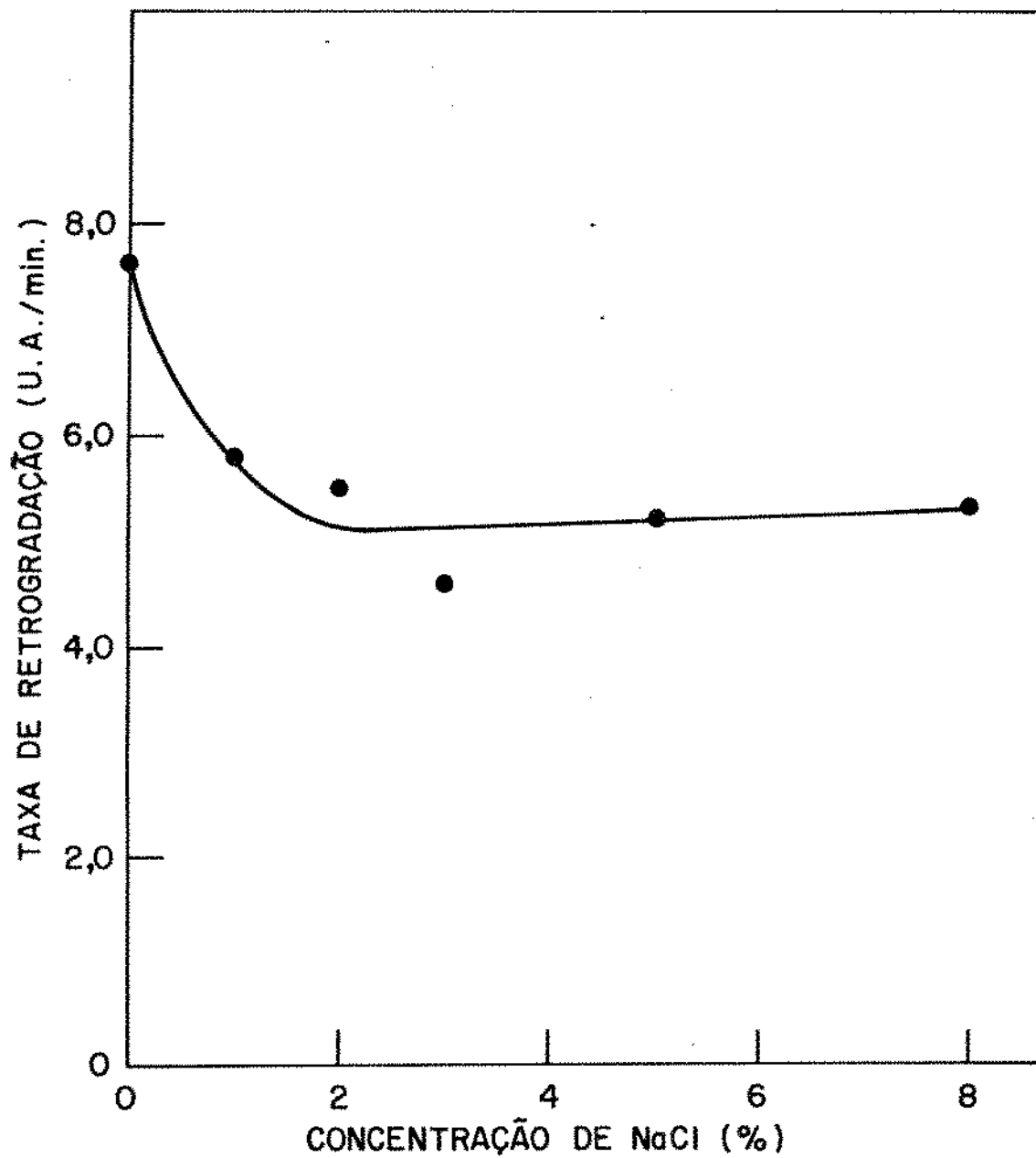


Figura 45. Efeito da concentração de NaCl sobre a taxa de retrogradação de quirera tratada por um minuto a  $118^{\circ}\text{C}$ .

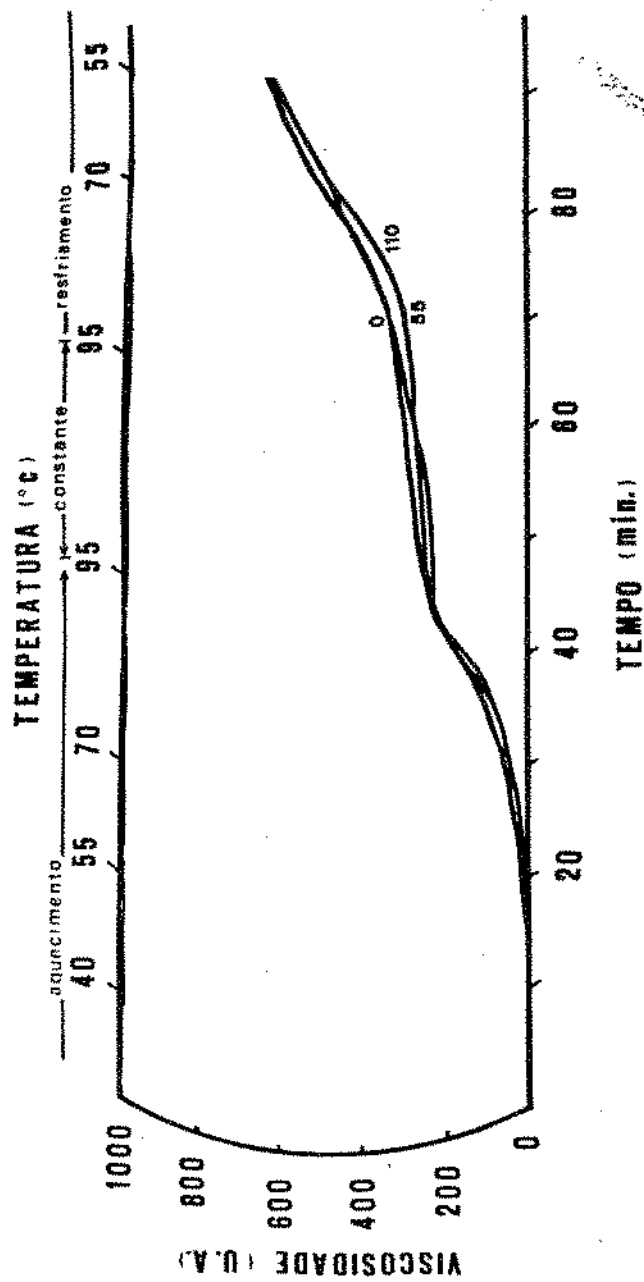


Figura 46. Efeito da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre as características de viscosidade de quírrera tratada por um minuto a  $118^\circ\text{C}$  nas curvas amilográficas.

TABELA XXXIV

Efeito de hidróxido de cálcio sobre as características de viscosidade das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

Concentração (ppm)	Viscosidade a 95°C (U.A.)	Viscosidade ao final do ciclo de temp. cons- tante (U.A.)	Viscosidade final a 50°C (U.A.)
0	230	300	630
55	240	310	635
110	630	635	625

TABELA XXXV

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio na retrogradação das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

Concentração (ppm)	Retrogradação	
	Equação da reta	Coefficiente de correlação
0	$y = -7,6x + .984$	0,989
55	$y = -7,9x + 1012$	0,982
110	$y = -8,2x + 1015$	0,979

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

TABELA XXXVI

Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

Concentração %	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
0	5,4	2,4
1	6,3	3,3
2	6,1	3,3
3	6,1	5,2
5	6,9	6,2
8	7,4	8,7

mação de aglomerados. Os índices de absorção e solubilidade em água mostraram estar direta e linearmente correlacionados a concentração de cloreto de sódio, indicando um aumento no grau de dextrinização (figura 47). Foi obtido o coeficiente de correlação de 0,934 e a reta  $y = 0,2x + 5,7$ , para o índice de absorção de água e 0,988 e a reta  $y = 0,8x + 2,3$ , para o índice de solubilidade em água (x- concentração; y- índices). Esse aumento no índice de solubilidade em água pode ser creditado ao fenômeno de penetração de cloreto de sódio na quirera de arroz e provável liberação em solução aquosa, por ocasião do método de análise empregado.

A influência da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera de arroz é apresentada na tabela XXXVII. Observou-se que o índice de absorção e solubilidade em água permaneceu praticamente inalterado com o aumento da concentração de hidróxido de cálcio.

#### b. Efeito da concentração hidrogeniônica

O efeito da concentração hidrogeniônica sobre o grau de gelatinização de quirera de arroz, submetida a maceração e tratamento hidrotérmico, foi estudado através de avaliação das características de viscosidade das suspensões de farinha de quirera, do grau de absorção e solubilidade em água e do poder redutor.

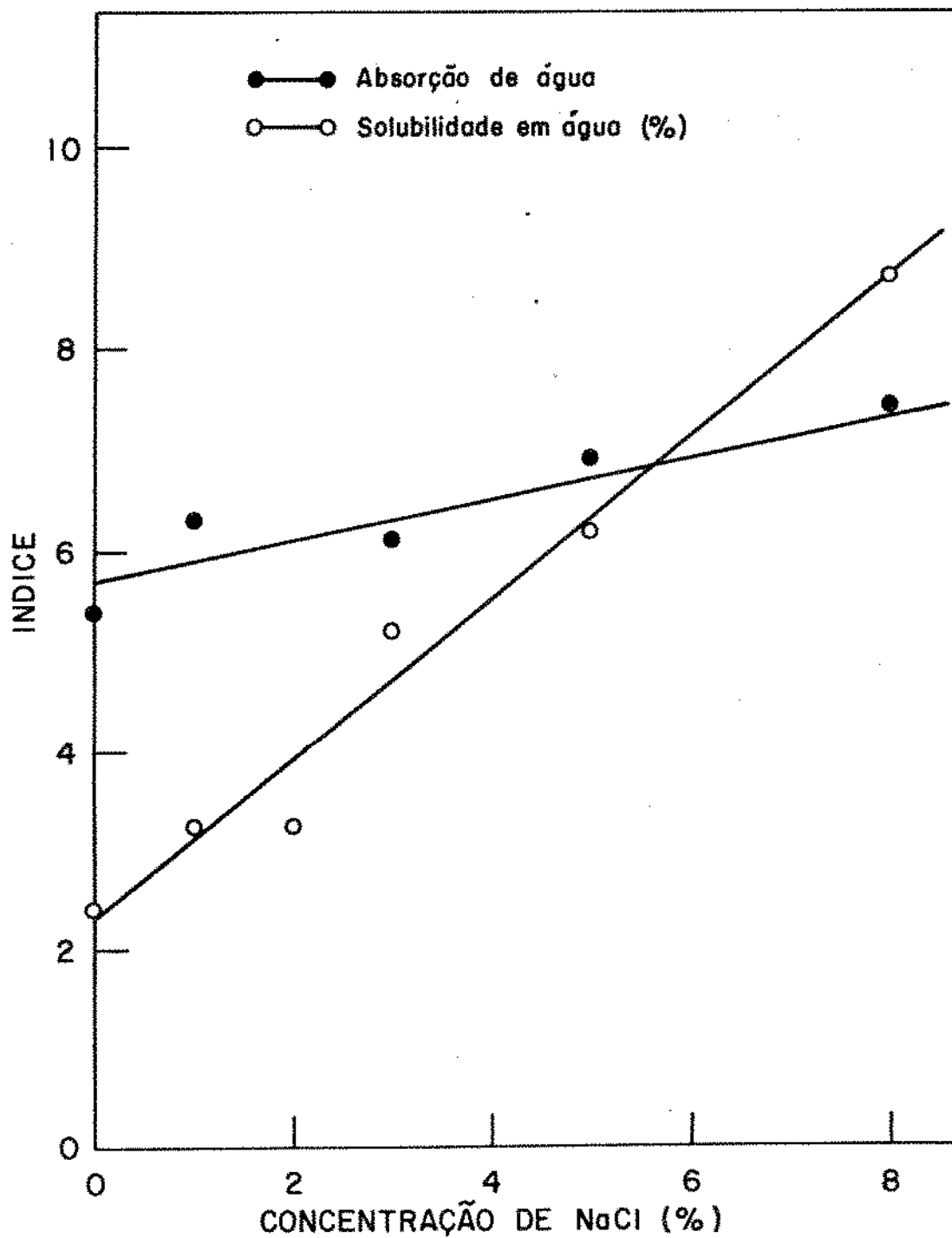


Figura 47. Efeito da concentração de NaCl sobre as características de absorção e solubilidade em água de quireira tratada por um minuto a 118°C.

TABELA XXXVII

Efeito da concentração de hidróxido de cálcio sobre as características de absorção e solubilidade em água das farinhas de quirera tratada por um minuto a 118°C.

Concentração (ppm)	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
0	5,4	2,4
55	5,5	2,6
110	5,5	2,7



### i. Características dos viscoamilogramas

O efeito do pH ácido sobre as características de quire ra de arroz, tratada, é apresentado na figura 48 e analisado na tabela XXXVIII. Verificou-se que o grau de gelatinização alcançado pelas amostras, permaneceu praticamente inalterado, com o abaixamento do pH de 6,1 a 2,0, diminuindo rapidamente, em seguida, e apresentando evidências de dextrinização (figura 49). Ácido clorídrico revelou-se ser um agente capaz de reforçar o efeito do calor, dando maior flexibilidade ao processo hidrotérmico; através do seu emprego, a pH menor que 3,0, torna-se possível atingir valores de viscosidade consideravelmente menores do que aqueles obtidos unicamente pelo emprego de vapor.

Observou-se somente uma fase de retrogradação, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C, no intervalo de pH de 6,1 a 2,0. A correlação entre a temperatura e a viscosidade, expressas pelas equações das retas, é apresentada na tabela XXXIX. Observou-se uma maior tendência a retrogradação a menores valores de pH (figura 50). A taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.), permaneceu praticamente constante. Observou-se também que, a pH menor que 2,0, não houve nenhuma tendência a retrogradação, obtendo-se valores de viscosidade de praticamente zero, pela provável hidrólise das moléculas de amilose e amilopectina.

O efeito do pH básico sobre as características de vis-

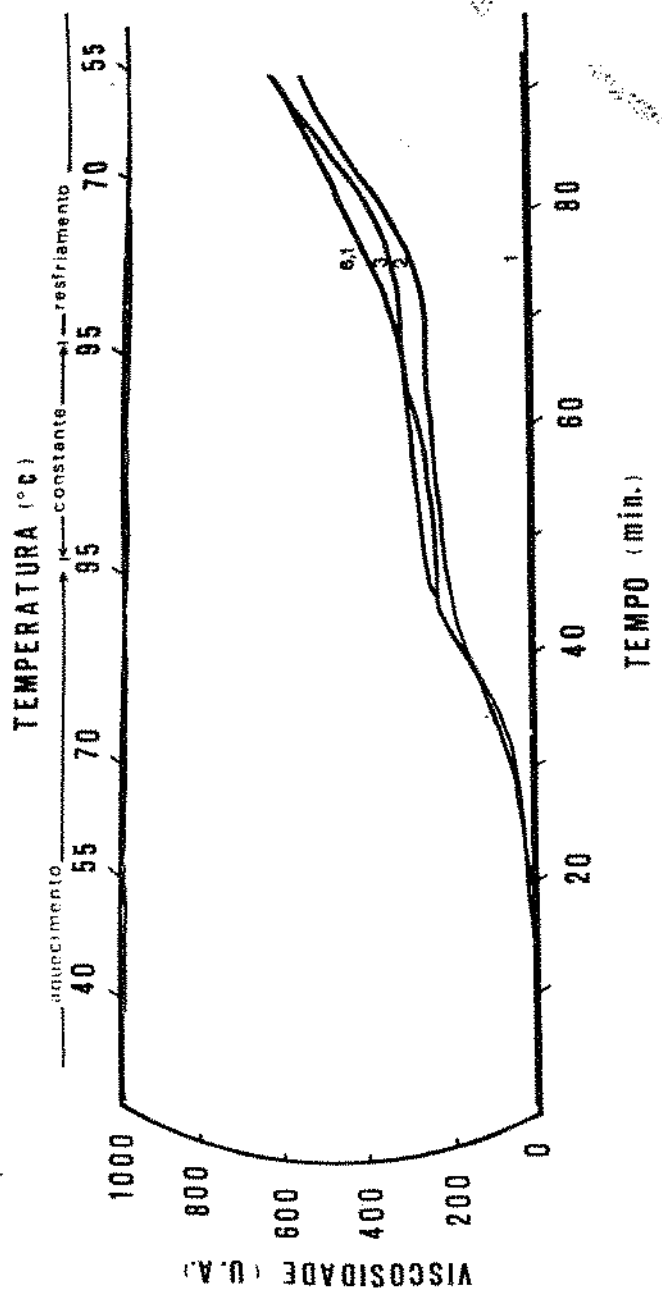


Figura 48. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quírrera tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas.

TABELA XXXVIII

Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Viscosidade a 95°C (U.A.)	Viscosidade ao final do ciclo de temp. cons- tante ( U.A.)	Viscosidade final a 50°C (U.A.)
6,1	230	300	630
3,0	230	310	630
2,0	200	255	560
1,0	0	0	0

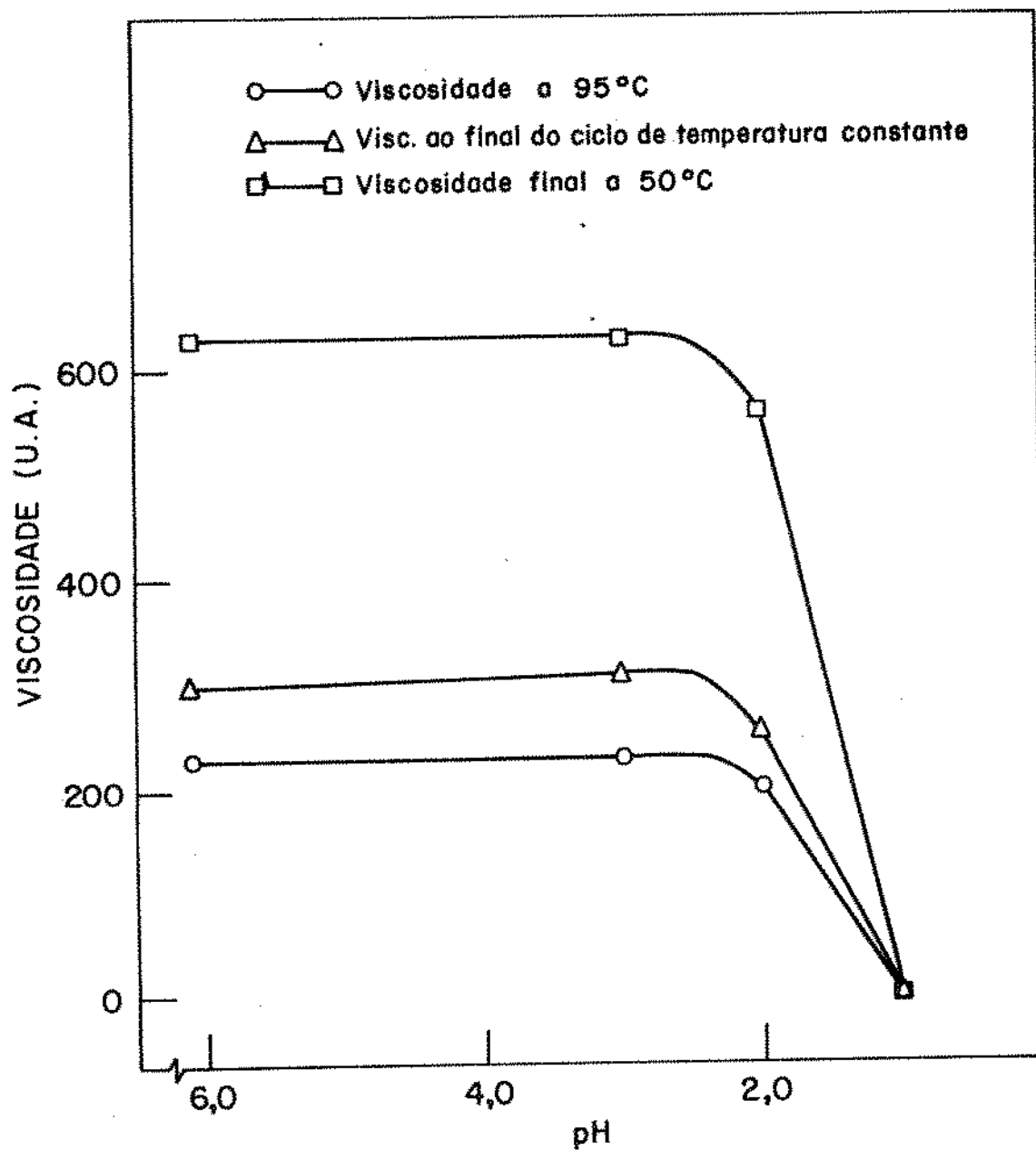


Figura 49. Efeito do pH ácido sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C.

TABELA XXXIX

Efeito do pH ácido na retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Retrogradação	
	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	$y = -7,6x + 984$	0,989
3,0	$y = -7,3x + 940$	0,945
2,0	$y = -7,3x + 894$	0,962

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

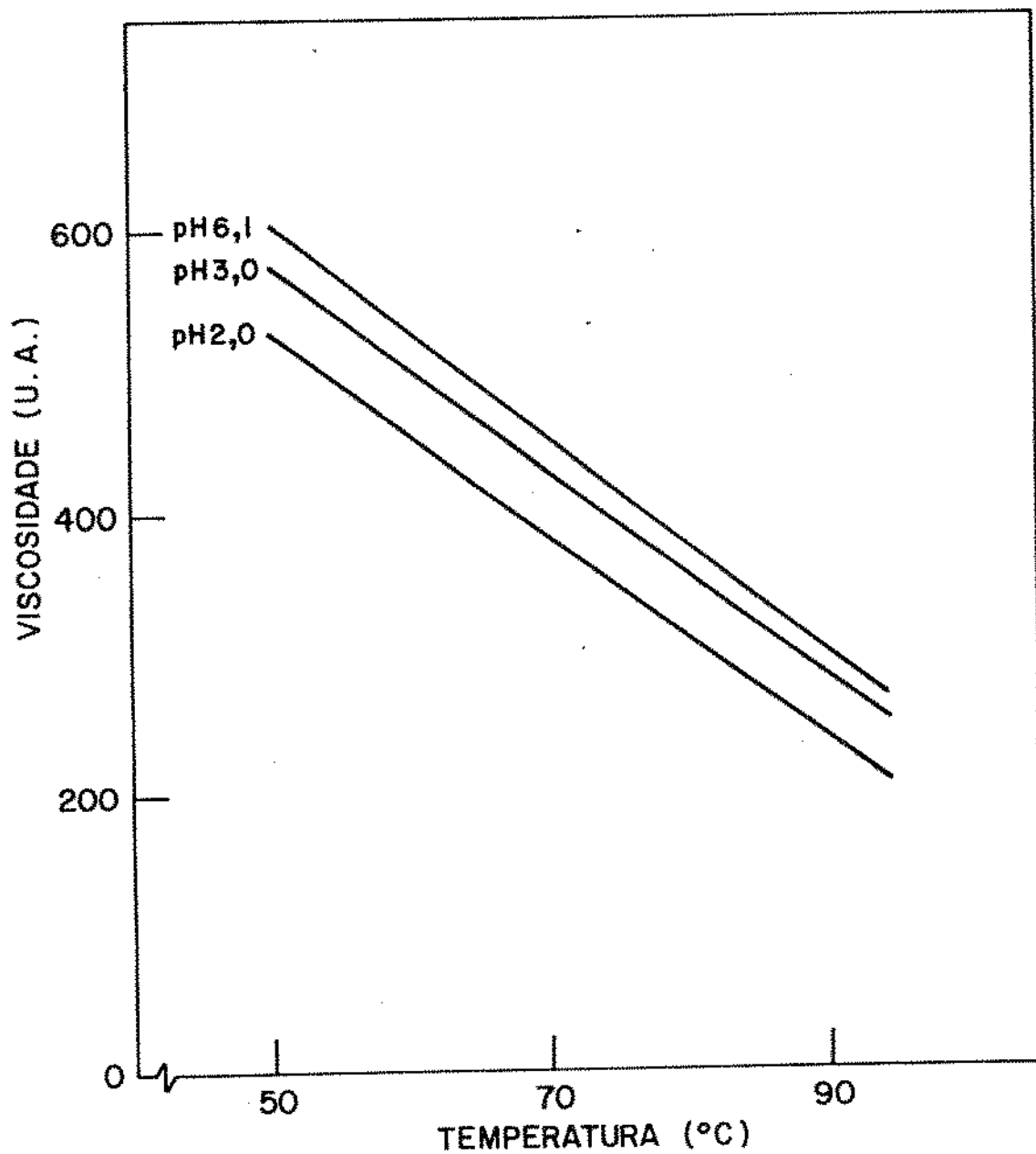


Figura 50. Efeito do pH ácido na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

cosidade é apresentado na figura 51 e analisado na tabela XL. Observou-se um aumento da viscosidade inicial, à temperatura ambiente (25°C), em todas as amostras tratadas com hidróxido de sódio. As partículas de quirera, após o tratamento com vapor e hidróxido de cálcio, tornaram-se brilhantes e pegajosas ao tato, aderindo aos objetos e entre si, formando aglomerados de coloração amarela a vermelho-tijolo. Este efeito era tanto mais intenso quanto maior o pH. Observou-se também que a viscosidade a 95°C e a viscosidade ao final do ciclo de temperatura constante sofreram uma ligeira redução com o aumento do pH, enquanto que, a viscosidade final a 50°C diminuiu até pH 12,0, aumentando rapidamente a maiores valores de pH (figura 52).

A retrogradação no processo hidrotérmico, a pH básico, foi também estudada, observando-se somente uma fase, quando a temperatura foi diminuída de 95°C a 50°C. A correlação obtida entre a temperatura e a viscosidade, expressas pelas equações das retas, é apresentada na tabela XLI. Pode-se notar que a retrogradação foi diminuída do pH 6,1 a 13,0, aumentando a maiores valores de pH (figura 53). A taxa de retrogradação (representada pelas inclinações das retas, U.A./min.) diminuiu do pH 6,1 a 12,0, aumentando a maiores valores de pH (figura 54). Isso indica uma maior retrogradação a valores de pH maior que 13,0, em relação a amostra sem tratamento (pH 6,1).

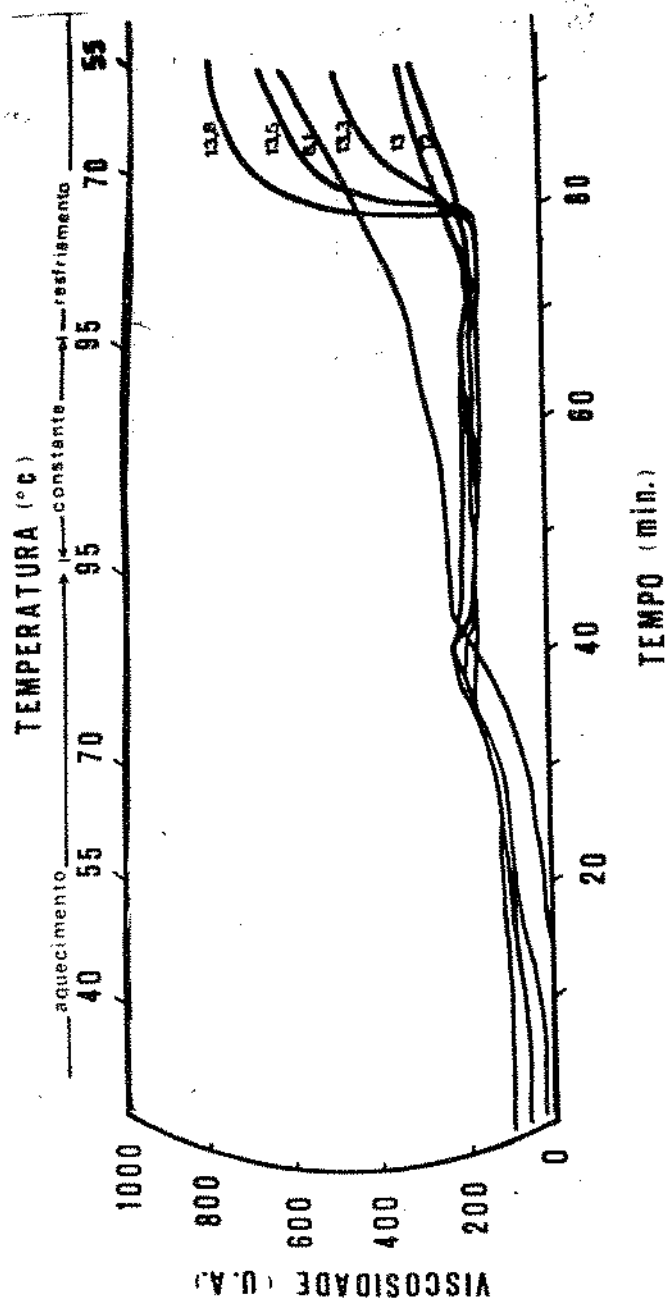


Figura 51. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quireira tratada por um minuto a 118°C nas curvas amilográficas.



TABELA XL

Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Viscosidade a 95°C (U.A.)	Viscosidade ao final do ciclo de temp. cons- tante (U.A.)	Viscosidade final a 50°C (U.A.)
6,1	230	300	630
12,0	180	200	325
13,0	180	185	355
13,3	215	210	510
13,6	180	170	690
13,8	190	170	810

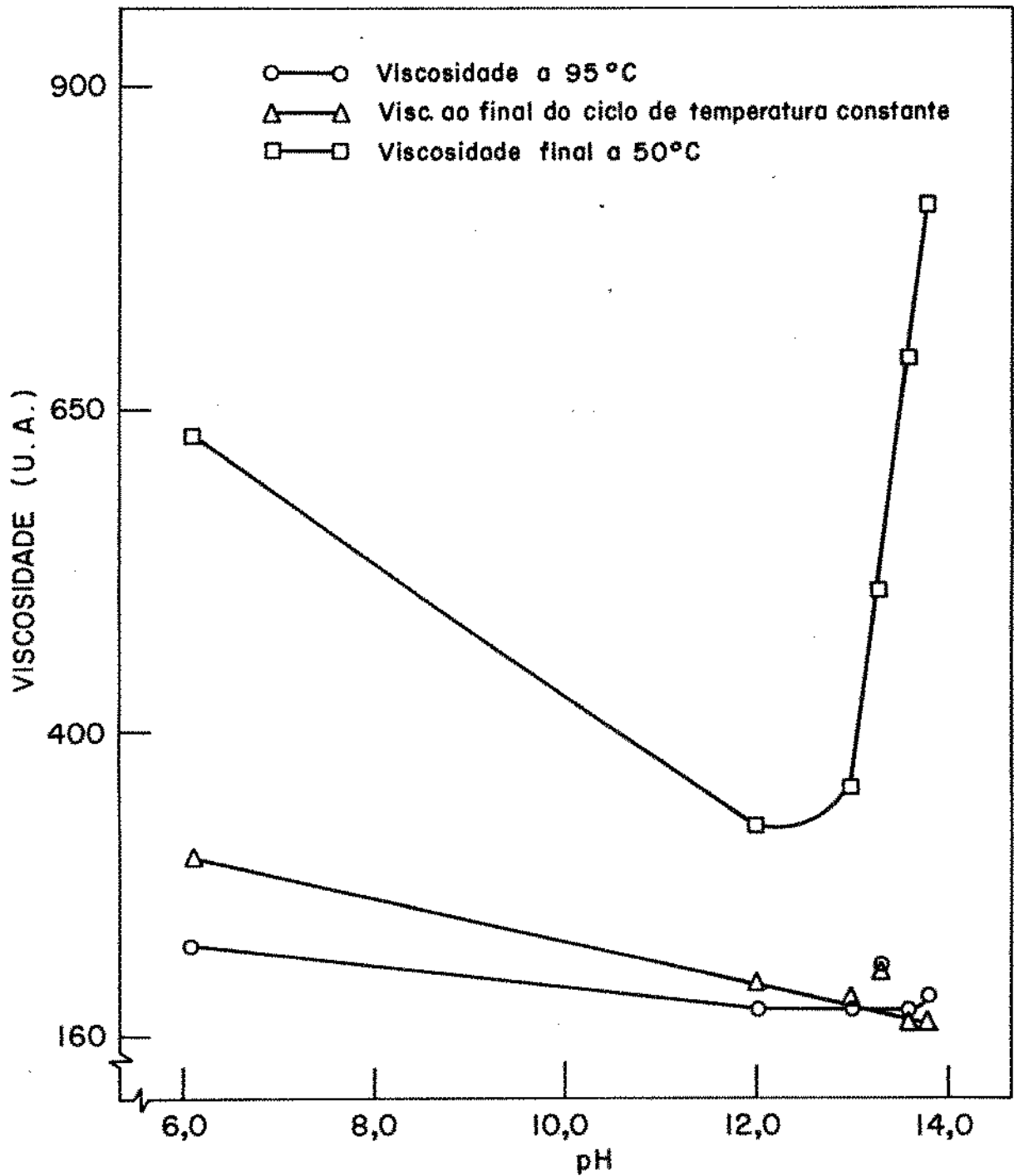


Figura 52. Efeito do pH básico sobre as características de viscosidade de quirera tratada por um minuto a 118°C.

TABELA XLI

Efeito do pH básico na retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Retrogradação	
	Equação da reta	Coefficiente de correlação
6,1	$y = -7,6x + 984$	0,989
12,0	$y = -2,8x + 434$	0,896
13,0	$y = -4,4x + 568$	0,977
13,3	$y = -8,4x + 899$	0,929
13,6	$y = -14,3x + 1388$	0,916
13,8	$y = -19,2x + 1814$	0,918

x- temperatura (°C)

y- viscosidade (U.A.)

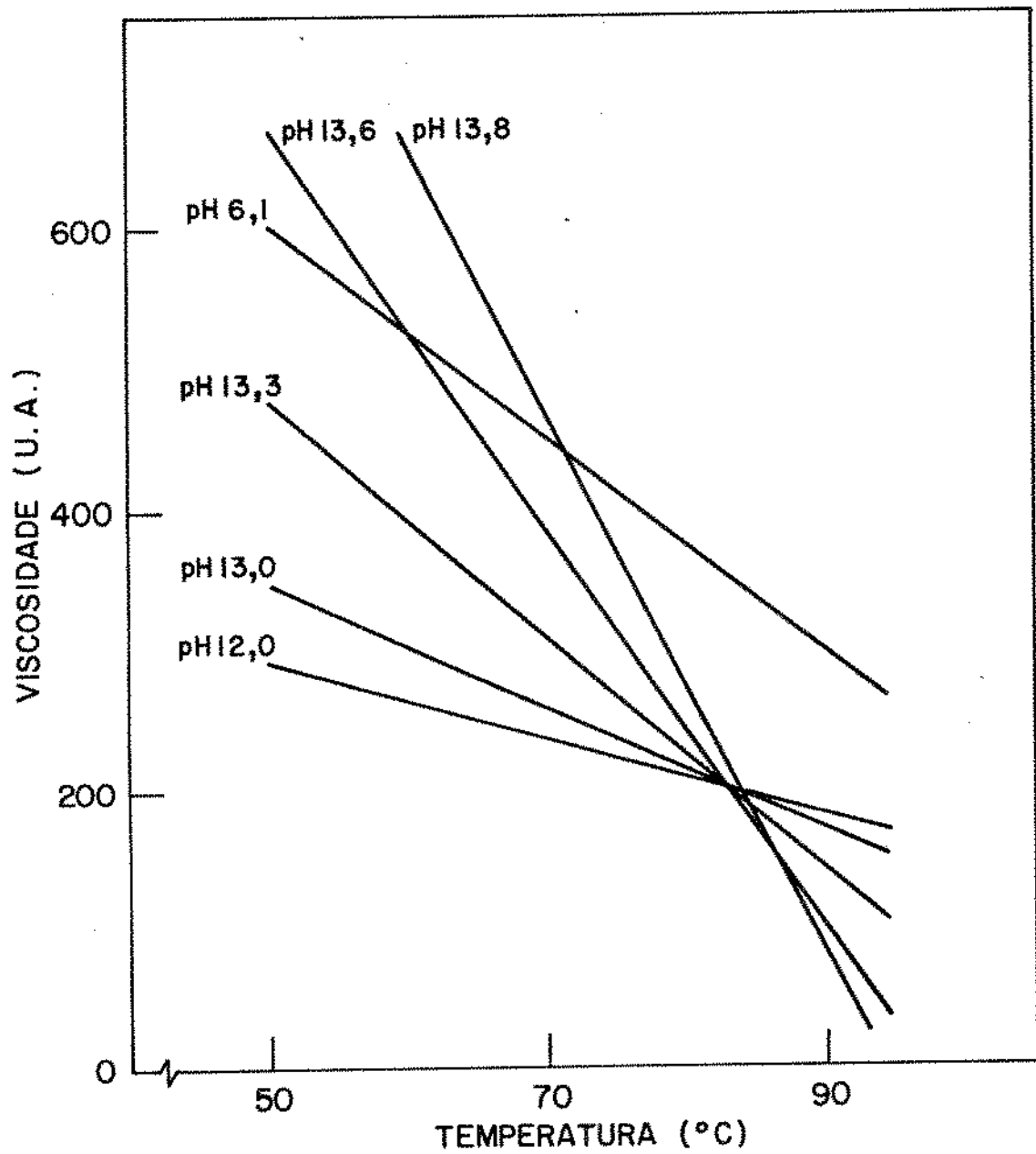


Figura 53. Efeito do pH básico na retrogradação de quirera de arroz tratada por um minuto a 118°C.

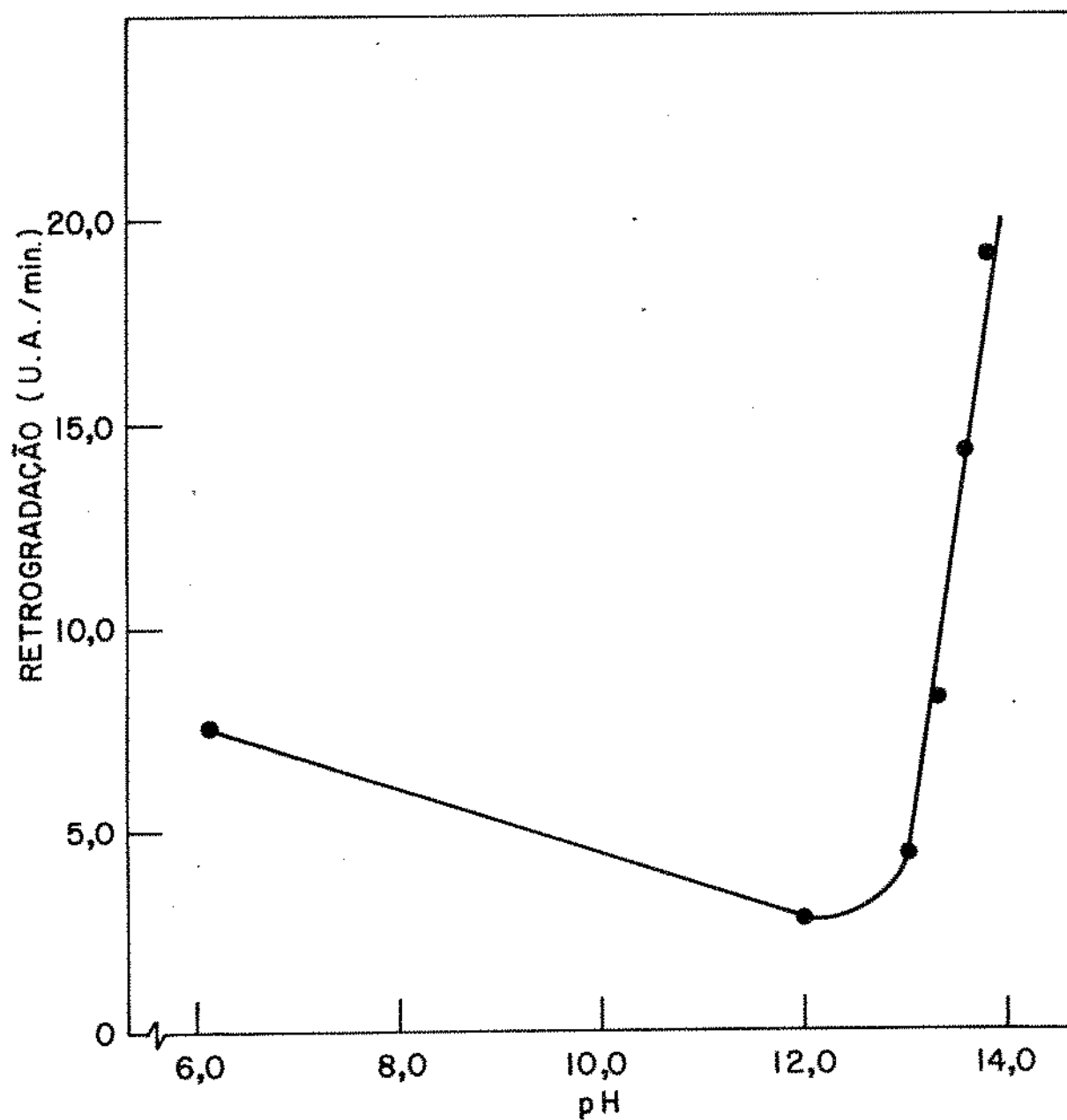


Figura 54. Efeito do pH básico sobre a taxa de retrogradação de quirera tratada por um minuto a 118°C.

## ii. Absorção e solubilidade em água

A influência do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água é apresentada na tabela XLII. O índice de absorção de água quase não foi alterado. O índice de solubilidade em água permaneceu praticamente constante até pH 2,0, aumentando rapidamente, em seguida, com o abaixamento do pH (figura 55). Esses resultados vêm reforçar as evidências de dextrinização pelo efeito ácido, observadas ao longo da análise dos perfis de viscosidade, estando em concordância com os mesmos, com conseqüente aumento da quantidade de moléculas solúveis.

A influência do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água é apresentada na tabela XLIII. O índice de absorção de água manteve-se quase inalterado até pH 13,3, aumentando rapidamente, em seguida, quando o pH foi elevado de 6,1 a 14,0. O índice de solubilidade em água aumentou direta e linearmente do pH 6,1 a 14,0, embora a inclinação da reta, do pH 13,0 a 14,0, tenha apresentado-se bem maior do que do pH 6,1 a 13,0 (figura 56). Estes resultados indicam uma redução no conteúdo de moléculas de alto peso molecular, em presença de crescentes concentrações de hidróxido de sódio.

## iii. Poder redutor

A influência do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares

TABELA XLII

Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C

pH	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
6,1	5,4	2,4
3,0	5,5	2,1
2,0	5,6	2,3
1,0	5,6	16,0
0,7	5,6	53,9
0,4	5,7	73,1
0,2	6,2	76,7
0,1	6,4	79,5

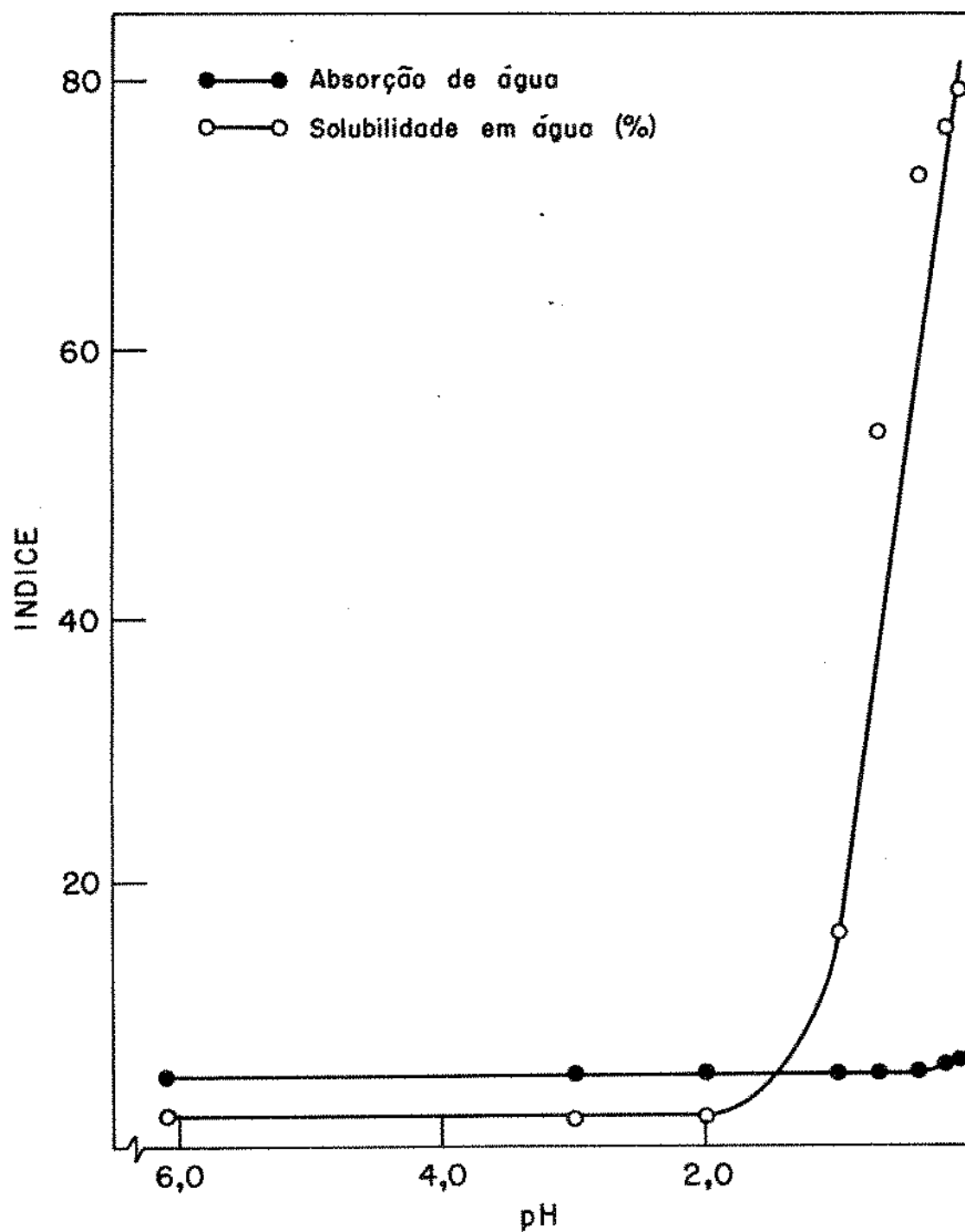


Figura 55. Efeito do pH ácido sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C.



TABELA XLIII

Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Índice de absorção de água	Índice de solubilidade em água (%)
6,1	5,4	2,4
12,0	5,5	8,3
13,0	5,6	9,2
13,3	5,7	10,9
13,6	6,7	15,7
13,8	8,5	16,0
13,9	11,3	16,0
14,0	12,3	16,3

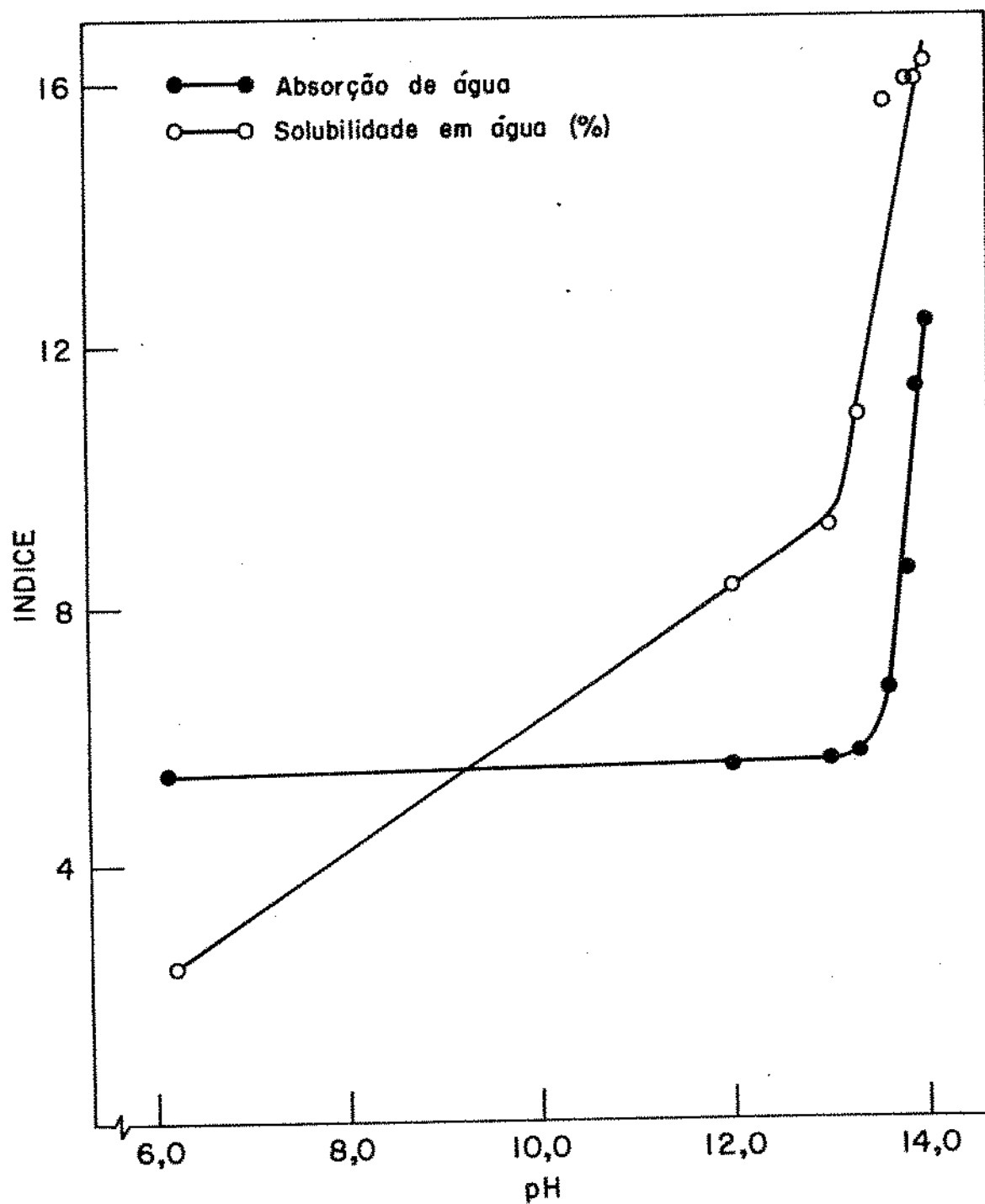


Figura 56. Efeito do pH básico sobre as características de absorção e solubilidade em água de quirera tratada por um minuto a 118°C.

reduzidos e totais é apresentada na tabela XLIV. O conteúdo de açúcares redutores e totais mostraram-se quase inalterados do pH 6,1 a 1,0, aumentando rapidamente a pH mais baixo (figura 57). Estes resultados estão em concordância com aqueles observados para o índice de solubilidade em água. O fenômeno poderia ser creditado, aparentemente, a hidrólise de moléculas de amido, por ocasião do tratamento térmico em autoclave, catalizada pela ação do calor em meio ácido.

A influência do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais é apresentada na tabela XLV. O poder redutor, representado pelo teor de açúcares redutores, diminuiu com o aumento do pH, enquanto que, o teor de açúcares totais aumentou (figura 58). Este fato está em concordância com a provável ocorrência de degradação alcalina, com obtenção de D-isosacaratos e conseqüente diminuição do poder redutor (58).

TABELA XLIV

Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quírrera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Açúcares redutores (g/100g)	Açúcares totais (g/100g)
6,1	0,109	0,129
3,0	0,109	0,162
2,0	0,137	0,200
1,0	0,141	0,790
0,7	1,047	9,238
0,4	4,686	20,714
0,2	7,879	24,048
0,1	10,181	26,905

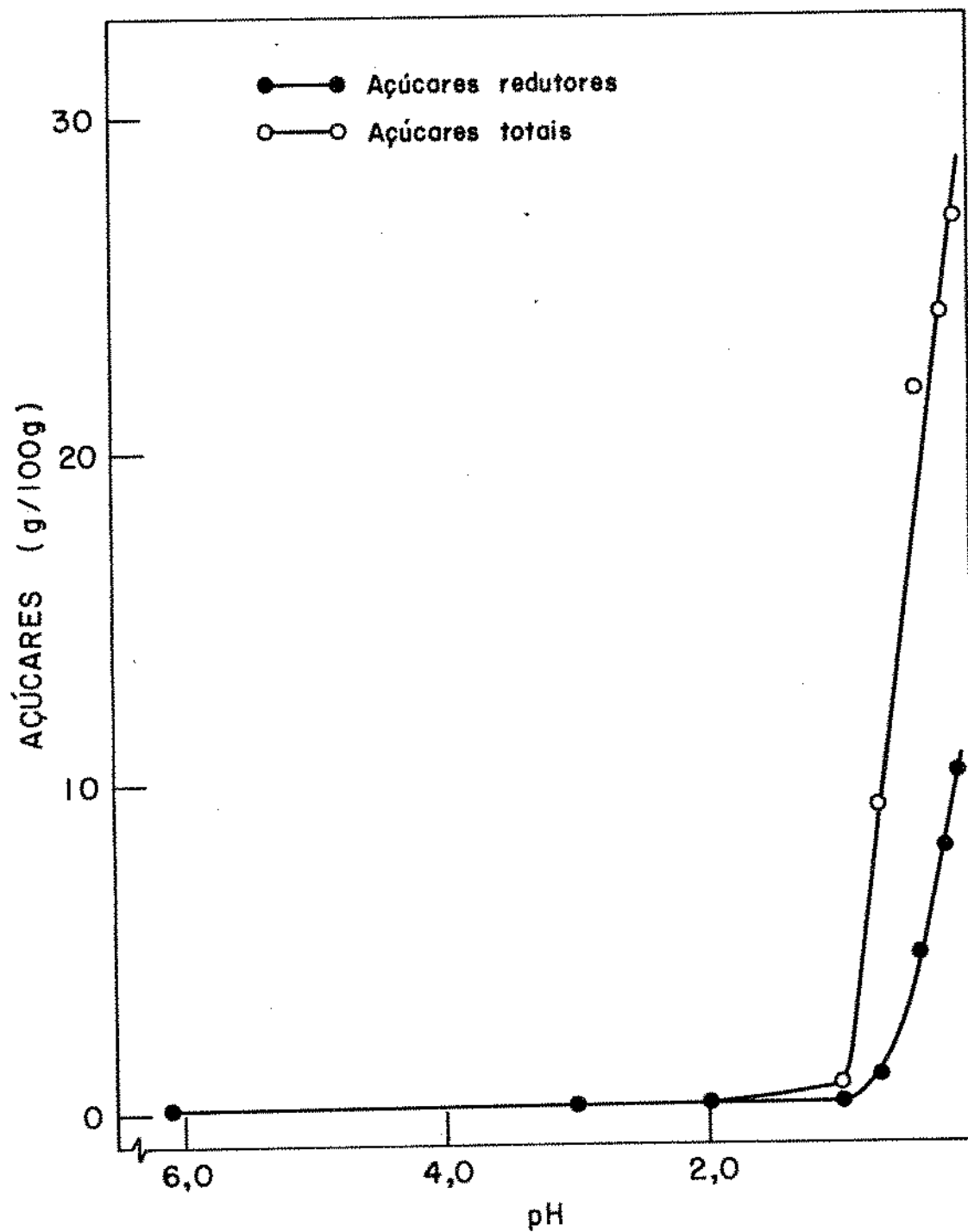


Figura 57. Efeito do pH ácido sobre o conteúdo de açúcares reductores e totais de quirera tratada por um minuto a 118°C.

TABELA XLV

Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por um minuto a 118°C.

pH	Açúcares redutores (g/100g)	Açúcares totais (g/100g)
6,1	0,109	0,129
12,0	0,076	0,240
13,0	0,063	0,276
13,3	0,046	0,295
13,6	0,038	0,341
13,8	0,036	0,352
13,9	0,028	0,409
14,0	0,023	0,450

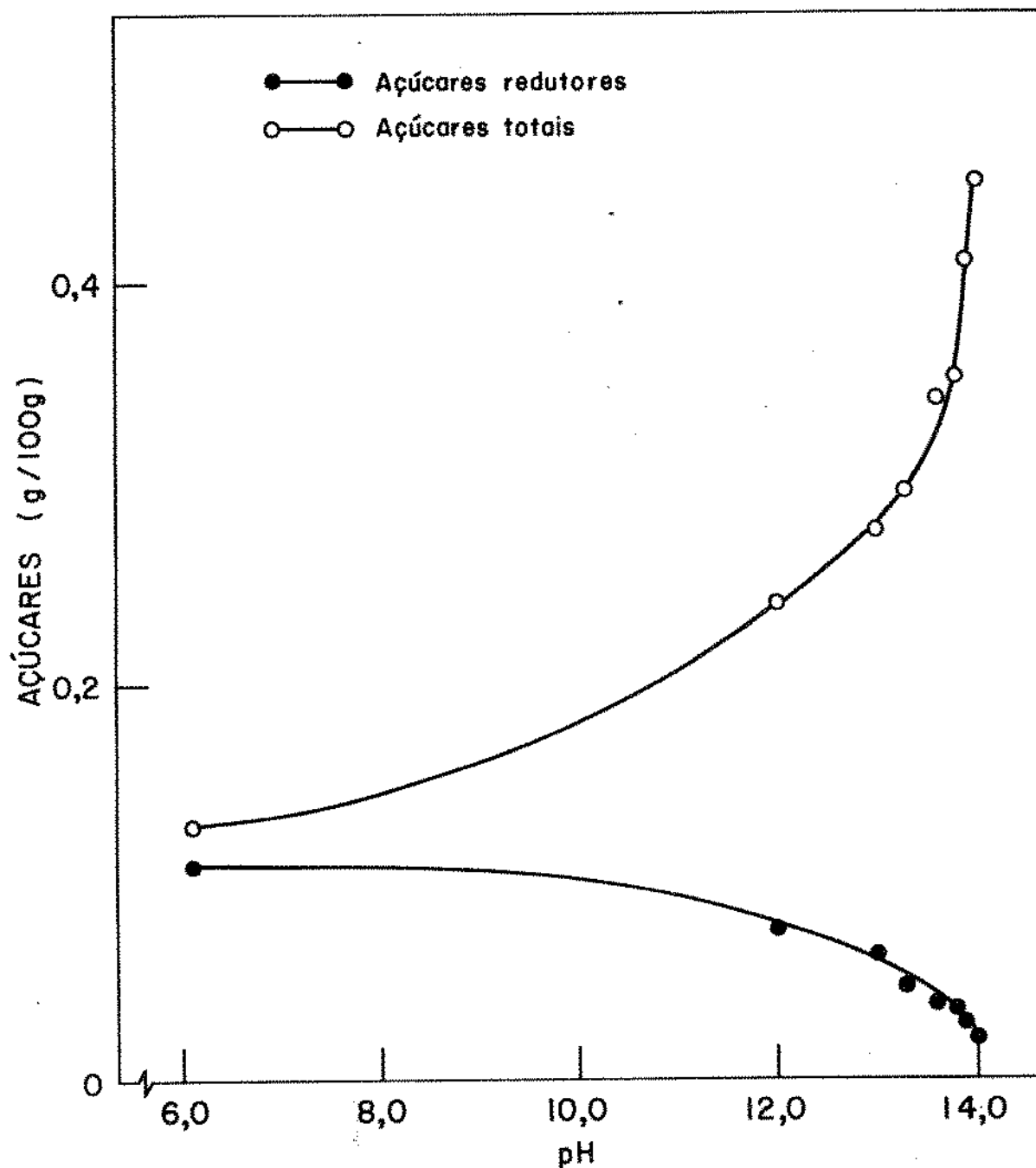


Figura 58. Efeito do pH básico sobre o conteúdo de açúcares redutores e totais de quirera tratada por um minuto a 118°C.

## V. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos através de modificações das características da quirera de arroz pelo emprego de cloreto de sódio, hidróxido de cálcio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, adicionado diretamente a farinha de quirera, no processo de maceração e no tratamento hidrotérmico, pode-se tirar várias conclusões.

Verificou-se um aumento linear da temperatura inicial da pasta com o aumento da concentração de cloreto de sódio, quando adicionado diretamente a farinha de quirera. Foram observadas duas fases de retrogradação, que aumentaram com o aumento da concentração. Hidróxido de cálcio diminuiu a temperatura inicial da pasta e a temperatura de viscosidade máxima a concentrações maiores que 10000 ppm. Todas as características de gelatinização e retrogradação foram marcadamente modificadas. A temperatura inicial da pasta e a temperatura de viscosidade máxima foram diminuídas a pH ácido. Todas as características de gelatinização e retrogradação também foram diminuídas, com modificações consideráveis a pH menor que 3,0. A pH básico, a temperatura inicial da pasta e a temperatura de viscosidade máxima também foram diminuídas a pH maior que 12,0. Todas as outras características de gelatinização foram diminuídas a pH maior que 12,0.



No processo de maceração, em presença de cloreto de sódio, a temperatura inicial da pasta foi progressivamente aumentada. Em presença de hidróxido de cálcio, todas as características de viscosidade foram consideravelmente alteradas, apesar das baixas concentrações utilizadas (55 e 110 ppm). O índice de solubilidade em água foi consideravelmente diminuído somente a concentrações menores que 55 ppm. A pH ácido, todas as características de viscosidade foram marcadamente diminuídas a pH menor que 2,0, com completa gelatinização a pH menor do que 0,7. O índice de solubilidade em água e o conteúdo de açúcares redutores e totais foram aumentados a pH menor que 1,0. Portanto, o grau de gelatinização de quirera de arroz, macerada a 25°C por 30 minutos, foi profundamente afetado pela adição de ácido clorídrico a pH igual ou menor que 1,0, permitindo a obtenção de produtos finais com características variadas. A pH básico, foi observado um pico na viscosidade final a 50°C, a pH 13,8. As outras características de gelatinização foram diminuídas a pH maior que 12,0. A taxa de retrogradação também foi bastante alterada. Os índices de absorção e solubilidade em água foram aumentados a pH maior que 13,3 e 12,0, respectivamente. O poder redutor diminuiu com o aumento do pH, enquanto o teor de açúcares totais aumentou.

O fenômeno de retrogradação foi acelerado pelo aumento da concentração de sais, tanto na adição direta a farinha quanto no processo de maceração, evidenciado pelo aumento da temperatura de início desse fenômeno. O abaixamento e aumento

do pH, a partir do pH normal da farinha (6,1), atrasou esse fenômeno, evidenciado pela maior temperatura inicial de retrogradação.

O tratamento hidrotérmico por um minuto a 118°C, em presença de cloreto de sódio, diminuiu a retrogradação; verificou-se um aumento dos índices de absorção e solubilidade em água proporcional ao aumento da concentração de cloreto de sódio. Em meio ácido, as características de viscosidade foram marcadamente diminuídas com completa gelatinização a pH 1,0. O índice de solubilidade em água e o conteúdo de açúcares redutores e totais foram consideravelmente aumentados a pH menor que 1,0. Através do emprego de ácido clorídrico, a diferentes valores de pH, sob tratamento hidrotérmico, torna-se possível atingir valores de viscosidade consideravelmente menores que aqueles obtidos somente pelo processo de maceração em meio ácido. Em meio alcalino, a viscosidade final a 50°C foi diminuída até pH 12,0, aumentando a maiores valores de pH. A retrogradação foi bastante alterada; verificou-se que a taxa de retrogradação diminuiu até pH 12,0, aumentando a maiores valores de pH. Os índices de absorção e solubilidade em água e o conteúdo de açúcares totais aumentaram progressivamente, enquanto o conteúdo de açúcares redutores diminuiu.

As características de químera de arroz podem ser bastante alteradas por sais, ácido e álcali, obtendo-se produtos que poderiam ter uma maior faixa de aplicação, tanto na indústria de alimentos, como também na indústria de papel, tecidos e outras indústrias que utilizam amido.

## VII. BIBLIOGRAFIA

1. AACC Approved methods of the American Association of Cereal Chemists, 7<sup>th</sup> Ed. (1969).
2. ADAIR, C.R.- Production and utilization of rice in: Rice Chem. and Tech. ed by Houston, D.F., publ. by AACC (1972).
3. ANDERSON, R.A.; CONWAY, H.F.; PFEIFER, V.F. and GRIFFIN JR., E.L.- Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. Cereal Sci. Today, 14, 4-7, 11, 12 (1969).
4. ANKER, C.A. and GEDDES, W.F.- Gelatinization studies with amylograph. Cereal Chem. 24, 200-213 (1947).
5. BEACHELL, H.M.- Rice Chem. and Tech. in: Cereal as Food and Feed ed. by Matz, S.A. publ. by AVI (1959).
6. BEAN, M.L. and OSMAN, E.M.- Behavior of starch during food preparation. II. Effects of different sugars on the viscosity and gel strength of starch pastes. Food Research, 24(6), 665-671 (1959).

7. BELL, H. and VILIM, R.P.- Two specially modified starches improved texture, stability of ready-to-eat puddings. *Food Processing*, 30(11), 36-37 (1969).
8. BeMILLER, J.N.- Acid Hydrolysis and other lytic reaction of starch in: *Starch Chem. and Tech.*, Vol. I, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.F. Academic Press, N.Y. (1967).
9. BeMILLER, J.N.- Alkaline degradation of starch in: *Starch Chem. and Tech.*, Vol. I, ed. by Whistler and Paschall, E.F. Academic Press, N.Y. (1967).
10. BIRCH, G.G. and PRIESTLEY, R.J.- Degree of gelatinization of cooked rice. *Staerke*, 25(3), 98-100 (1973).
11. BLINC, M.; CIMERMAN, A.; PERTOT, E. and STUCIN, D.- Physico-chemical properties of modified starches. *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 13(1-4), 57-68 (1966).
12. BUCKLE, T.S. & PARDO, C.A.- Estudio de seis métodos analí- ticos para la medida del grado de modification del al- midón en harinas precocidas. *Tecnologia*, 15(82), 7-20 (1973).

13. CASES, A.; BARBER, S. e CASTILLO, P.- Factores de calidad de arroz: distribución de grasa en el endosperma. Rev. Agroquim Tec Alim , 3, 241 (1963).
14. COLLISON, R.- Gelatinization of starch in: Starch and it's derivations, ed. by Radley, J.A. Chapman and Hall, London (1968).
15. D'APPOLONIA, B.L.- Effect of bread ingredients on starch-gelatinization properties as measured by the amylograph. Cereal Chem. 49(5), 532-554 (1972).
16. DEOBALD, H.J.- Rice Flours in Rice Chem. and Tech. ed. by Houston, D.F. publ. by AACC (1972).
17. ERLANDER, S.R. and PURVINAS, R.M.- The polyelectrolyte behavior of amylose and its helix-to-coil transition in aqueous alkaline solutions. Staerke, 20(2, 37-45) (1968).
18. EVANS, J.W.- Modified corn starches. Cereal Science Today, 3, 81-84 (1958).
19. FERRARA, J.- Hydrochloric and hydrofluoric acid modification of flour and starch. U.S. 3, 692, 581 (Cl. 127-38; C 13 1), 19 Sep. 1972, Appl. 118, 23 Feb 1971; 4pp.

20. FILER, L.J.- Modified food starches for use in infant foods. *Nutrition Reviews* 29(3), 55-59 (1971).
21. GANZ, A.J.- Effect of sodium chloride on the pasting of wheat starch granules. *Cereal Chem.* 42(4), 429-431 (1965).
22. HODGE, J.E. and HOFREITER, B.T.- Determination of reducing sugars and carbohydrates in: *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Vol. I pp. 388 ed. by Whistler, R.L. and Wolfrom, M.L. Academic Press, N.Y. (1962).
23. HOLLÓ, J. and SZEJTLI, J.- Acid hydrolysis of the glucosidic bond. IV. The influence of the nature and concentration of different acids on the hydrolysis of starch. *Staerke*, 13, 327-331 (1961).
24. HULLINGER, C.H.- Production and uses of crosslinked starch in: *Starch Chem. and Tech.*, Vol II, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.F., Academic Press, N.Y. (1967).
25. JULIANO, B.O. and ALDAINA, M.J.- Morphology of *Oryza sativa* L. *Phillipine Agriculturist*, 26, 1 (1937).

26. JULIANO, B.O.- Physico-chemical properties of starch and protein in relation to grain quality and nutritional value of rice. International Rice Research Institute (1972).
27. JULIANO, B.O.- The rice caryopsis and it's composition in: Rice Chem. and Tech. ed. by Houston, D.F., publ. by AACC (1972).
28. KERR, R.W.- Chemistry and Industry of Starch, 2nd. ed. Academic Press, New York (1950).
29. LANCASTER, E.B.; POPE, L.A. and GRIFFIN JR., E.L- Preparation of cid modified flour for tub sizing. Cereal Chem., 40(3), 269-276 (1963).
30. LANCASTER, E.B.; MOULTON, K.J. & CONWAY, H.F.- Kinetics of acid modification: starch and wheat flour. Cereal Chem., 43(6), 689-695 (1966).
31. LANCASTER, E.B.; MOULTON, K.J.; UHL, D. and SOHNS, V.E.- Modification of cereal flour with hydrochloric acid. Cereal Chem., 41(6), 484-491 (1964).
32. LEACH, H.W.; SCHOCH, T.J. & CHESSMAN, E.F.- Alkali sorption and gelation of starch. Staerke, 13, 100-102 (1961).

33. LEACH, H.W.- Gelatinization of starch in: Starch Chem. and Tech., Vol I, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.F. Academic Press, N.Y. (1967).
34. MACMASTERS, M.M. and WOLFF, I.A.- Characteristics of cereal starches in: The Chemistry and Technology of Cereals as Food and Feed, ed. by Matz, S.A.- The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Conn. London, England (1959).
35. MANGELS, C.E. and BAILLEY, C. H.- Modification of wheat starch with inorganic salts. J. Am. Chem. Soc., 55, 1981 (1947).
36. MASLOVA, G.M.; PUTILOVA, I.N.; AFONINA, A.S. and KOROVINA, G.S.- The effects of acids on starch. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenil, Pushchevaya Tekhnologiya. No. 4, 43-46 (1972).
37. MEDCALF, D.G. and GILLES, K.A.- Effect of a lyotropic ion series on the pasting characteristics of wheat and corn starches. Staerke, 18(4), 101-105 (1966).
38. MEDCALF, D.- Structure and composition of cereal components as related to their potential industrial utilization in: Industrial uses of cereal, ed. by Pomeranz, Y., AACC (1973).



39. MORSI, M.K.S. and STERLING, C.- Crystallization in starch: the role of ions in the lyotropic series. *Journal of Polymer Science* 1, 3547-3559 (1963).
40. NISSEN, E.K.- Starch in the papel industry in: *Starch: Chemistry and technology*, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.F. Vol. II. Academic Press, Inc. N.Y. and London (1967).
41. OLIVEIRA, N. de- Processo hidrotérmico para gelatinização do arroz: papel da  $\alpha$ -amilase bacteriana. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Brasil (1979).
42. OSMAN, E.M. and DIX, M.R.- Effect of fats and nonionic surface-active agents on starch pastes. *Cereal Chem.* 37(4), 464-475 (1960).
43. OSMAN, E.M.- Starch in the food ind. in: *Starch Chem. and Tech.*, Vol. II, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E. L., Academic Press, N.Y. (1967).
44. POWELL, E.L.- Production and uses of pregelatinized starch in: *Starch Chem. and Techn.*, Vol. II, ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.L., Academic Press, N.Y. (1967).

45. PROGNÓSTICO 79/80. ed. pelo Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Agricultura, IEA (1979).
46. PYLER, E.J.- Cake Ingredients in: Baking Sci. and Tech. Vol. II, Siebel Publ. Co. Chicago (1973).
47. RADLEY, J.A.- The food industry in: Industrial uses of starch and its derivatives, Chapter 2, Applied Science Publishers Ltd, London (1976).
48. RANKIN, J.C.; SAMALIK, J.H.; HOLZAPFEL, M.M.; RUSSELL, C. R. and RIST, C.E.- Preparation and properties of acid-modified cereal flours. Cereal Chem. 41(5), 386-398 (1964).
49. ROBERTS, H.J.- Corn flour: from surplus commodity to premium product. Cereal Sci. Today 12, 505-508, 532 (1967).
50. ROBERTS, H.J.- Nondegradative reactions of starch in: Starch Chem. and Techn., ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.L., Academic Press, N.Y. and London(1967).
51. ROSSEN, J.L. and MILLER, R.C.- Food extrusion. Food Tech. 27, 46-53 (1973).

52. RUSSELL, C.R.- Industrial use of corn starch in: Industrial use of cereals, ed. by Pomeranz, Y., Symposium Proceedings Held in Conjunction with 58th. Annual Meeting, AACC (1973).
53. RUTLEDGE, J.E. and ISLAM, M.N.- Canning and pH stability of epichlorohydrin-treated parboiled rice. J. Ag. Food Chem. 21(3), 458-460 (1973).
54. SANTOS, J.K.- Morphology of the mature grain of Phillipine rice. Phillipine J. Sci., 52, 475 (1933).
55. SATO, S.; OKA, S. & SHIGETA, S.- Pasting behavior of starches from different origins in sodium hydroxide solution. Agr. Biol. Chem. 33(8), 1134-1143 (1969).
56. SCHOCH, T.J.- Starch in the food ind. Advances in Chem. Series, 12, 21-34 (1955).
57. SCHOLTEN'S, W.A. and CHEMISCHE, F.N.N.- Starch hydrolysis. Brit. 1, 140, 189 (Cl. C 131), 15 Jan 1969, Japan. Appl. 31 Aug 1966; 5 pp.
58. SHALLENBERGER, R.S. and BIRCH, G.G.- Sugar Chemistry. The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut (1975).

59. SHILDNECK, P.R. & SMITH, C.E.- Production and uses of acid-modified starches in: Starch Chem. and Tech., ed. by Whistler, R.L. and Paschall, E.L., Vol. II, Academic Press, N.Y. and London (1967).
60. THOMSON, T.R. and PARKS, S.D.- Heterogeneous reaction of granular starch with hydrogen chloride. II. Quantitative studies. Cereal Chem. 44(2), 118 (1967).
61. WEBB, B.D. and STERMER, R.A.- Criteria of rice quality in: Rice Chem. and Tech., ed. by Houston, D.F. publ. by AACC (1972).
62. WHISTLER, R.L. and JOHNSON, C.- Effect of acid hydrolysis on the retrogradation of amylose. Cereal Chem. 25(6), 418-424 (1948).
63. WITTE JR., G.C.- Conventional rice milling in USA in: Rice Chem. and Tech., ed. by Houston, D.F., publ. by AACC (1972).
64. YAMAMOTO, K.; SAWADA, S. and ONOGAKI, T.- Properties of rice starch prepared by alkali method under various conditions. Journal of the Japanese Society of Starch Science (Denpun Kogyo Gakkashi), 20(3), 99-104 (1973).