UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial

AT. BRASIL

Dissertação

AÇÃO DO BISSULFITO DE SÓDIO NAS PROPRIEDADES DA FARINHA DE ARROZ MOTTI TRATADA COM ÁCIDO LÁTICO

Fernanda Muniz das Neves

Fernanda Muniz das Neves

AÇÃO DO BISSULFITO DE SÓDIO NAS PROPRIEDADES DA FARINHA DE ARROZ MOTTI TRATADA COM ÁCIDO LÁTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.

Orientador: Alvaro Renato Guerra Dias

Dados de catalogação na fonte:

(Marlene Cravo Castillo - CRB-10/744

N664a Neves, Fernanda Muniz das

Ação do bissulfito de sódio nas propriedades da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático / Fernanda Muniz das Neves. - Pelotas, 2007.

94f. : il.

Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. - Pelotas, 2007, Álvaro Renato Guerra Dias, Orientador.

1. Farinha de arroz 2. Modificação química 3. Propriedade de expansão I Dias, Alvaro Renato Guerra (orientador) II. Título.

CDD 664.725

Banca examinadora:

Alvaro Renato Guerra Dias

Janaina Fernandes de Medeiros Burkert

Manoel Artigas Schirmer

Rui Carlos Zambiazi

Rosane Rodrigues

Resumo

NEVES, Fernanda Muniz. **Ação do bissulfito de sódio nas propriedades da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático.** 2007. 94f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Estudos têm sido realizados aplicando modificações físicas ou químicas do amido e de farinhas, visando obter informações que possibilitem elucidar as alterações ocorridas e possíveis aplicações destes produtos, tanto como matérias-primas industriais como na alimentação humana. A modificação química da farinha de arroz é uma alternativa para agregar valor aos subprodutos do beneficiamento do arroz, bem como proporcionar uma diversificação de produtos. Este estudo visou o desenvolvimento da propriedade de expansão da farinha de arroz através de modificação com ácido lático e bissulfito de sódio. A farinha de arroz da cultivar Motti foi tratada com 3% de ácido lático por uma hora e submetida à ação do bissulfito de sódio, através da condução de um experimento fatorial completo 2³ com três pontos centrais e seis pontos axiais investigando o efeito da concentração de bissulfito de sódio, do pH e do tempo de reação sobre a propriedade de expansão da farinha de arroz. A partir dos resultados obtidos, foram realizados três planejamentos fatoriais completos 2² com três pontos centrais e quatro pontos axiais, investigando o efeito da concentração e do pH, cada um com tempo de 5, 22 e 30 horas. Utilizou-se como pontos centrais os níveis das variáveis que forneceram os melhores resultados para o volume específico no experimento anterior, sendo que a faixa de concentração estudada foi aumentada e a faixa de pH foi diminuída. Foram avaliados a capacidade de expansão, o conteúdo de carbonila e carboxila, o comportamento viscoamilográfico e o teor de amilose das farinhas modificadas. Verificou-se que a concentração de bissulfito de sódio, o pH e a o tempo de reação influenciam no desenvolvimento da propriedade de expansão da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático, apresentando os melhores resultados em pH 4 e tempo de reação superior a 22 horas. Para expressão do maior volume específico da farinha de arroz tratada com ácido lático e bissulfito de sódio, mais importante do que o somatório de grupos carbonila e carboxila formados é a proporção entre os mesmos, onde as carbonilas devem estar entre 30 e 40% e as carboxilas entre 60 e 70%. A modificação química com ácido lático e bissulfito de sódio afetou a viscosidade máxima, mas não teve influência na viscosidade mínima, viscosidade final e o teor de amilose da farinha de arroz Motti.

Palavras-chave: Farinha de arroz. Modificação química. Propriedade de Expansão.

Abstract

NEVES, Fernanda Muniz. **Sodium bisulphite action in Motti rice flour properties treated with lactic acid.** 2007. 94f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Physical or chemical modifications in starch and flours have been studied to elucidate the alterations occurred and potential industrial applications and food additives. The chemical modification of rice flour is an alternative to add value to by-products of the rice milling, providing a diversification of products. The aim of this study is the development of the rice flour expansion property by modification with lactic acid and sodium bisulphite. The Motti rice flour was treated with 3% of lactic acid for one hour and submitted to sodium bisulphite action in a complete factorial design with 2³ trials plus star configuration and 3 central points investigating the effect of sodium bisulphite concentration, pH and reaction time on the rice flour expansion property. New studies were conducted based on these results, three complete factorial design with 22 trials plus star configuration and 3 central points investigating the effect of concentration and pH, each design at 5, 22 and 30 hours. The conditions that generated the best specific volumes in previous experiment were used as central points, the range of pH was narrowed to 2.5 to 5.4 and sodium bisulphite increased to 2.2 to 7.8. The expansion capacity, the carbonyl and carboxyl content, the viscoamilographic behavior and amylose content of the modified flours were evaluated. It was verified that the sodium bisulphite concentration, pH and reaction time act on the development of the Motti rice flour expansion property, presenting the best results in pH 4 and reaction time longer than 22 hours. To achieve the higher specific volume of the rice flour treated with lactic acid and sodium bisulphite the range of carbonyl groups must be between 30 and 40% and carboxyl between 60 and 70%. The chemical modification with lactic acid and sodium bisulphite affected the maximum viscosity, but it did not have influence in the minimum viscosity, final viscosity and amylose contends of Motti rice flour.

Keywords: Rice Flour. Chemical modification. Expansion property

Lista de Figuras

| Figura 1 | Mecanismo para a formação, propagação e terminação dos radicais com potencial despolimerizante do amido | 28 |
|-----------|---|----|
| Figura 2 | Efeitos das variáveis no volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 39 |
| Figura 3 | Efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 42 |
| Figura 4 | Superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carbonila (CO) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 43 |
| Figura 5 | Efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 44 |
| Figura 6 | Superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carboxila (COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 46 |
| Figura 7 | Efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 47 |
| Figura 8 | Superfície de resposta e de contorno para o somatório de carbonila e carboxila (CO+COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 49 |
| Figura 9 | Efeitos das variáveis na viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 51 |
| Figura 10 | Superfície de resposta e de contorno para viscosidade máxima de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 53 |

| Figura 11 | Efeitos das variáveis na viscosidade mínima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 54 |
|-----------|---|----|
| Figura 12 | Curvas de viscosidade da farinha de arroz Motti tratada ácido lático e bissulfito de sódio | 56 |
| Figura 13 | Efeitos das variáveis no volume específico de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 59 |
| Figura 14 | Superfície de resposta e de contorno para o volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH em 30h de reação | 60 |
| Figura 15 | Efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 63 |
| Figura 16 | Superfície de resposta para o conteúdo de carbonila (CO) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH no tempo de reação de 30h | 64 |
| Figura 17 | Efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 65 |
| Figura 18 | Superfície de resposta para o conteúdo de carboxila (COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH no tempo de reação de 30h | 66 |
| Figura 19 | Efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 67 |

| Figura 20 | Efeitos das variáveis na viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 69 |
|-----------|--|----|
| Figura 21 | Efeitos das variáveis na viscosidade mínima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 70 |
| Figura 22 | Efeitos das variáveis na viscosidade final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 72 |
| Figura 23 | Curvas de viscosidade da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 73 |
| Figura 24 | Efeitos das variáveis no teor de amilose da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 75 |

Lista de Tabelas

| Tabela 1 | Níveis das variáveis concentração de bissulfito de sódio (NaHSO ₃), pH e tempo de reação do fatorial 2 ³ com três pontos centrais e seis pontos axiais | 31 |
|-----------|--|----|
| Tabela 2 | Planejamento fatorial 2 ³ com três pontos centrais e seis pontos axiais | 32 |
| Tabela 3 | Níveis das variáveis concentração de bissulfito de sódio (NaHSO ₃) e pH do fatorial 2 ² com três pontos centrais e quatro pontos axiais | 33 |
| Tabela 4 | Planejamento fatorial 2 ² com três pontos centrais e quatro pontos axiais | 33 |
| Tabela 5 | Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas. | 37 |
| Tabela 6 | Volume específico dos biscoitos de farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio | 38 |
| Tabela 7 | Conteúdo de carbonila (CO), carboxila (COOH), somatório de carbonila e carboxila (CO + COOH) e relação entre carbonila e carboxia (CO:COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 41 |
| Tabela 8 | Viscosidade máxima, mínima e final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 50 |
| Tabela 9 | Teor de amilose da farinha de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio | 57 |
| Tabela 10 | Volume específico dos biscoitos da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 58 |

| Tabela 11 | Conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) de farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 61 |
|-----------|--|----|
| Tabela 12 | Somatório do conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) e relação entre carbonila e carboxia (CO:COOH) da farinha de arroz Motti modificada | 62 |
| Tabela 13 | Viscosidade máxima das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 68 |
| Tabela 14 | Viscosidade mínima das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio | 69 |
| Tabela 15 | Viscosidade final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio | 71 |
| Tabela 16 | Teor de amilose da farinha de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação | 74 |

Sumário

| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
|---|----|
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 14 |
| 2.1 Estrutura e Propriedades do Amido | 14 |
| 2.2 Amidos modificados | 18 |
| 2.3. Importância nutricional e tecnológica do arroz | 23 |
| 2.4 Modificação química de farinha e amido de arroz | 25 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 30 |
| 3.1 Material | 30 |
| 3.1.1 Matéria-prima | 30 |
| 3.1.2 Equipamentos | 30 |
| 3.2 Métodos | 30 |
| 3.2.1 Preparo da farinha de arroz | 30 |
| 3.2.2 Tratamento com ácido lático | 31 |
| 3.2.3 Tratamento com bissulfito de sódio | 31 |
| 3.2.3.1 Experimento I | 31 |
| 3.2.3.2 Experimento II | 32 |
| 3.2.4 Avaliações | 33 |
| 3.2.5 Tratamento estatístico dos resultados | 37 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4.1 Composição química da farinha de arroz | 38 |
| 4.2 Experimento I - Planejamento fatorial completo 2 ³ | 38 |
| 4.2.1 Propriedade de expansão | 38 |
| 4.2.2 Conteúdo de carbonila e carboxila | 40 |
| 4.2.2.1 Conteúdo de carbonila | 41 |
| 4.2.2.2 Conteúdo de carboxila | 44 |
| 4.2.2.3 Somatório do conteúdo de carbonila e carboxila | 47 |
| 4.2.3 Características viscoamilográficas | 50 |
| 4.2.3.1 Viscosidade máxima | 51 |
| 4 2 3 2 Viscosidade mínima | 54 |

| 4.2.3.3. Viscosidade final | 55 |
|--|----|
| 4.2.4. Teor de amilose | 56 |
| 4.3 Experimento II - Planejamento fatorial completo 2 ² | 58 |
| 4.3.1 Propriedade de expansão | 58 |
| 4.3.2 Conteúdo de carbonila e carboxila | 61 |
| 4.3.2.1 Conteúdo de carbonila | 62 |
| 4.3.2.2 Conteúdo de carboxila | 64 |
| 4.3.2.3 Somatório do conteúdo de Carbonila e Carboxila | 66 |
| 4.3.3 Características viscoamilográficas | 67 |
| 4.3.3.1. Viscosidade máxima: | 67 |
| 4.3.3.2. Viscosidade mínima: | 69 |
| 4.3.3.3. Viscosidade final: | 71 |
| 4.3.4 Teor de amilose | 74 |
| 5 CONCLUSÕES | 76 |
| 6 REFERÊNCIAS | 77 |
| APÊNDICES | 82 |

1 INTRODUÇÃO

O alto índice de grãos quebrados no beneficiamento do arroz e o seu baixo valor comercial fazem a indústria e os órgãos de pesquisa buscarem alternativas para agregar valor a este produto.

A indústria tem usado amido de diversas fontes como ingrediente em alimentos, especialmente por suas propriedades tecnológicas. As fontes mais comuns de amido para alimentos no mundo são milho, trigo, batata e mandioca. No entanto, há uma constante busca por novas fontes de amido com propriedades especiais para melhorar a qualidade de produtos e processos. Modificações químicas de amidos nativos resultam em propriedades desejáveis para novos produtos ou melhoria dos existentes.

O arroz não constitui fonte primária de amido modificado já que, na maioria das vezes, é consumido na forma de grãos inteiros, e a produção do amido de arroz é pouco expressiva em função da dificuldade de extração e necessidade de tecnologia de custo elevado, o que justifica a escassez de informações sobre essa matéria-prima. A substituição do amido pela farinha representa opção para a expansão da demanda por amidos modificados, pois além de contribuir com propriedades tecnológicas desejáveis pode melhorar a qualidade nutricional do alimento.

A modificação química da farinha de arroz tem sido pouco explorada, sendo uma alternativa para agregar valor aos subprodutos do beneficiamento do arroz, bem como proporcionar uma diversificação de produtos, podendo ser também utilizados por portadores de doença celíaca.

Estudos têm sido realizados aplicando modificações físicas ou químicas do amido e de farinhas, visando obter informações que possibilitem elucidar as alterações ocorridas e possíveis aplicações destes produtos, tanto como matérias-primas industriais como na alimentação humana.

Pesquisas verificaram a possibilidade da obtenção de produtos ou ingredientes para panificação a partir da modificação química de amidos e farinhas. A adição de sulfito pode causar uma redução no tamanho molecular e oxidação do amido, podendo ser utilizado como melhorador em panificação com efeito também sobre a elasticidade da massa, proporcionando pães com melhor volume e textura. Uma hipótese possível é

que além de influenciar as ligações dissulfídicas nas proteínas, o sulfito também exerce algum efeito degradativo nos polissacarídeos do amido.

Em trabalho desenvolvido por TAVARES (2005) foi observado que farinhas de arroz submetidas à modificação ácida e oxidativa desenvolveram a propriedade de expansão, sendo que as modificações mais intensas ocorreram nas farinhas com menor teor de amilose.

Este trabalho visou investigar o efeito da concentração de bissulfito de sódio, do pH e do tempo de reação no desenvolvimento da propriedade de expansão da farinha de arroz, bem como avaliar as alterações nas características viscoamilográficas, no conteúdo de carbonila e carboxila e no teor de amilose

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Estrutura e Propriedades do Amido

O amido é a principal substância de reserva dos cereais e tubérculos e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem, é altamente abundante na natureza e pode ser facilmente extraído com alta pureza e baixo custo (CEREDA, 2002). O amido de tubérculos possui maior facilidade de extração, enquanto que os amidos de cereais necessitam de mais recursos para obtenção.

O amido, polissacarídeo que consiste apenas de resíduos de α -D-glicose e como tal, pode ser considerado uma homoglucana (ou homo polissacarídeo), apresenta-se na forma de grânulos com forma e tamanho dependente da sua fonte botânica e é constituído por dois polímeros de glicose com estruturas diferentes: amilose e amilopectina. O amido deve muito de suas propriedades a estas duas macromoléculas, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991; CEREDA, 2002). A proporção entre amilose e amilopectina é variável com a fonte botânica, o que confere características específicas à pasta de amido.

A amilose é essencialmente linear constituída de polímeros de D-glicose ligados por ligações α -1,4 e a amilopectina é altamente ramificada e, além das ligações α -1,4, apresenta de 5 a 6% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificação. A grande maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina e essa razão varia com a fonte botânica (HOSENEY, 1991; DONALD e JENKINS, 1995; CEREDA, 2002; HOOVER, 2001; DELCOUR et al.,2003).

A amilose apresenta peso molecular de 1,5x10⁵ - 10⁶, variável com a fonte e as condições de processamento empregadas na extração do amido, e tamanho médio da cadeia de aproximadamente 10³ unidades de glicose (BILIADERIS, 1991). Em uma das extremidades da cadeia polimérica a unidade terminal de glicose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias, sendo denominado de final redutor da molécula. A extremidade oposta, ou final não-redutor, apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias, sendo que as outras unidades de

glicose do polímero apresentam uma hidroxila primária e duas secundárias (CEREDA, 2002).

A amilose forma complexo com iodo, dando uma coloração azul e é instável em soluções aquosas diluídas. Mais recentemente passou a ser aceito que a amilose não é completamente linear (BILIADERIS, 1991)

A amilopectina está presente em todos os amidos conhecidos, constituindo em torno de 75% dos amidos mais comuns, possui um peso molecular da ordem de 50-500x10⁶ e o comprimento das ramificações é variável, geralmente entre 20 e 30 unidades de glicose. Em presença de iodo a amilopectina dá coloração vermelha e é estável em soluções aquosas diluídas (CEREDA, 2002).

O amido, nas plantas superiores, organiza-se em uma estrutura macroscópica onde camadas de amilose e amilopectina são depositadas radialmente em torno de um ponto central, denominado hilo. A deposição continuada faz crescer a estrutura e dá origem ao grânulo semicristalino. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa ou cristalina. Sendo mais compacta, dificulta a entrada de moléculas como as de água e enzimas, apresentando-se mais resistente ao processo de hidrólise.

É na amilopectina, ou mais exatamente na parte linear desta molécula, que se origina a cristalinidade do amido. As moléculas e os cristais se estruturam em uma disposição radial. Os cristais têm aproximadamente uma espessura de 50 Å e crescem tangencialmente ao grânulo. Duas zonas cristalinas são separadas por uma zona amorfa, que tem espessura de aproximadamente 20 Å, constituída pela zona ramificada da molécula de amilopectina. A configuração tangencial das estrias explica o fenômeno da Cruz de Malta de birrefringência, que se observa em todos os grânulos de amido, sob luz polarizada. Esses fenômenos fazem com que amidos de diferentes fontes botânicas tenham forma e tamanho específicos (CEREDA, 2002).

De acordo com Biliaderis (1991), são as áreas cristalinas que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes a ataque químico e enzimático. A zona amorfa dos grânulos de amido é a região menos densa, mais suscetível ao ataque enzimático e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo este autor não

existe uma demarcação forte entre a região cristalina e a amorfa. Há evidências de uma estrutura supramolecular onde as fases amorfas e cristalinas são interdependentes.

A diferença na proporção relativa entre a amilose e amilopectina depende diretamente da fonte botânica. Características relacionadas à estrutura dos grânulos de amido, tais como teor de amilose, entre outros, afetam profundamente as propriedades tecnológicas do amido (JANE et al., 1999 *apud* MATSUGUMA, 2006).

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido é importante para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais determinam seu comportamento nos mais diversos processos industriais. Os amidos são ingredientes vitais em termos da estrutura dos produtos alimentares e algumas considerações devem ser feitas quanto ao tipo e a concentração de amido empregada (MATSUGUMA, 2006).

Além do valor nutritivo o amido tem importância pelo seu efeito sobre os alimentos, como espessamento, aumento da consistência, estabilidade às condições de resfriamento e congelamento, aumento da adesividade, aumento da transparência, melhoramento da textura de pastas e géis e modificação das características de cozimento. O grânulo de amido apresenta diversos tamanhos, formatos e temperatura de gelatinização, variando de acordo com a origem. O arroz apresenta aproximadamente 55% de amido, seus grânulos apresentam temperatura de gelatinização entre 68-78℃, forma poliédrica, e ta manho entre 3-8 ηm (HOSENEY, 1991;CEREDA, 2002; TAKIZAWA, 2004).

As especificações para produtos amiláceos no Brasil classificam os produtos em amido e féculas. Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, frutos, etc.) e a fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). O produto deve ser designado amido ou fécula, seguido do nome do vegetal de origem, tais como amido de milho e fécula de batata. Esses amidos ou féculas são chamados de amidos naturais ou nativos, para diferenciar dos amidos modificados (CEREDA, VILPOUX e DEMIATE, 2003).

A escolha do amido deve estar baseada na propriedade tecnológica desejada, já que possui uma grande influência nas propriedades do produto. A consistência da pasta

de amido varia, dependendo do grau de gelatinização e do poder de intumescimento do grânulo. A textura da pasta de amido é determinada pela deformação visco elástica e depende da força das ligações moleculares e a quantidade de grânulos rompidos. A claridade de pasta ou gel pode variar de clara a opaca e esta propriedade está relacionada à dispersão da luz resultante da associação da amilose e de outros componentes presentes no amido (MATSUGUMA, 2006)

Embora a maior aplicação do amido seja na indústria alimentar, pouco destaque foi dado a suas exigências específicas. O estabelecimento das propriedades do amido é determinada em equipamentos específicos. No uso alimentar, entretanto, essas propriedades passam por adaptações para se ajustar às características do alimento, que são quimicamente muito mais complexas do que as condições em que o amido é caracterizado (CEREDA, 2002).

As características de visco elasticidade determinam a potencialidade de uso do amido. O amido de cereais caracteriza-se por ser mais consistente, pouco viscoso e de coloração mais opaca, com aplicação para a elaboração de pudins e sobremesas prontas. As féculas apresentam géis mais fracos, pouco consistentes, mas muito viscosos e translúcidos ou transparentes.

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (>60%) causa mudanças irreversíveis em suas propriedades sendo denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios-X (JANE et al., 1999; CEREDA, 2002; MATSUGUMA, 2006).

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada. O nome retrogradação é dado porque o amido volta à sua condição de insolubilidade em água fria. Considera-se que a retrogradação se origina da tendência das moléculas ou de grupos de moléculas, de amido dissolvido, se unirem através de pontes de hidrogênio, dando formação a partículas de maior tamanho. Fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de componentes, como de lipídeos pode

influenciar o comportamento geral do amido (CIACCO, 1982; ATWELL et al., 1988 apud CEREDA, 2002 e MATSUGUMA, 2006; MUA e JACKSON, 1998; JANE et al., 1999).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta, as quais têm sido medidas pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o viscoamilógrafo rápido ou Rápido Visco Analisador (RVA, Newport Scientific, Austrália) (CEREDA, 2002; THOMAS e ATWELL, 1999 apud MATSUGUMA, 2006).

2.2 Amidos modificados

Os amidos naturais são usados principalmente para preparo de alimentos e na indústria de papel e cartonagem. As indústrias de fermentação, farmacêutica, química, de cosméticos, mineração e recentemente a indústria de polímeros sintéticos são responsáveis por uma pequena parcela do consumo de amido. No Brasil, os amidos modificados são usados principalmente na indústria papeleira, com quantidades menores destinadas aos setores alimentícios e têxteis (CEREDA, VILPOUX e DEMIATE, 2003; ADEBOWALE e LAWAL, 2005)

O uso do amido nativo ou natural é restrito em processamentos com condições extremas de pH, temperatura e cisalhamento. Modificações químicas têm sido usadas para prevenir algum desses problemas proporcionando produtos amiláceos com as propriedades necessárias para usos específicos (CEREDA, VILPOUX e DEMIATE, 2003; ADEBOWALE e LAWAL, 2005; OGUNSANWO et al., 2005; SINGH et al., 2007).

O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. O progresso na compreensão do alto valor dos amidos modificados quimicamente incentivou a indústria do amido a buscar diferentes reagentes e fontes de amido. A produção de amidos modificados tem tido considerável atenção com objetivo de superar limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a

utilidade deste polímero nas aplicações industriais (WURZBURG, 1986; LEONEL et al., 1998; OGUNSANWO et al., 2005; FRANCO et al., 2006; SINGH et al., 2007).

As razões que levam à modificação, segundo Bemiller (1997 apud CEREDA, VILPOUX e DEMIATE, 2003 e FRANCO et al. 2006) são alterar as características de cozimento (gelificação); diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; e adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

Alterações nas propriedades tecnológicas dos amidos podem ser obtidas por processos físicos, tais como tratamento térmico, exposição a radiações; ou por processos químicos, nos quais se empregam reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas do amido. Ainda há a possibilidade de serem empregados processos enzimáticos (FRANCO et al., 2006).

Existem várias formas para classificação das modificações do amido, uma que separa as modificações entre físicas e químicas e a outra entre reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas, como o aparecimento da doçura em hidrolisados. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são mantidas, de forma que pode ser difícil reconhecer se o amido foi ou não modificado.

A característica do amido, como polímero de unidades de glicose ligadas entre si por ligações α-1,4 e α-1,6, possibilita uma série de derivações. Os tratamentos químicos são baseados na disponibilidade de um grande número de radicais hidroxílicos nas moléculas de amido, os quais podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes. Nem todos os amidos respondem da mesma forma aos processos de modificação. Se do ponto de vista químico, o amido é sempre igual, qualquer que seja sua origem botânica, do ponto de vista estrutural o amido é formado por outros polímeros, em proporções diferentes para cada grupo de plantas. O amido de mandioca apresenta cerca de 18% de amilose enquanto que o amido de cereais possuem em torno de 22%.

Alguns fatores tais como a composição do amido, concentração e tipo de reagente, e as condições da reação podem afetar a reatividade do amido durante modificações químicas. A heterogeneidade dos grânulos dentro de uma única fonte de amido pode também afetar a extensão da modificação. As mudanças das propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas dos amidos após a modificação são a base para a compreensão da eficiência do processo da modificação do amido em escala industrial (SINGH et al., 2007).

A fonte de produção de amido varia em todo o mundo dependendo de tradições locais e condições climáticas, mas praticamente são os amidos ou derivados de milho e de batata que apresentam interesse comercial (SWINKELS, 1985 *apud* ADEBOWALE e LAWAL, 2005).

Entre os amidos nativos, apenas o da mandioca é bem conhecido e assim mesmo, apenas a fécula de algumas variedades comerciais. No Brasil, pouco tem sido feito pelo desenvolvimento de amidos modificados de plantas nativas do país, o que se explica pelo alto custo da pesquisa. Os amidos modificados mais comuns são: prégelatinizados, pirodextrinas, ácido-modificados, catiônicos, oxidados e intercruzados (CEREDA, VILPOUX e DEMIATE, 2003; ADEBOWALE e LAWAL, 2005).

O amido oxidado é produzido reagindo o amido com uma quantidade específica de um reagente oxidante em condições controladas de temperatura e pH. (WURZBURG, 1986; WANG e WANG, 2003; KUAKPETOON e WANG, 2001 *apud* ADEBOWALE e LAWAL, 2005). Durante a reação de oxidação, que causa despolimerização resultando em menor viscosidade, os grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados a grupos carbonila e então a grupos carboxila, os quais retardam a retrogradação. Portanto, o número de grupos carboxila e carbonila no amido oxidado indicam a extensão da oxidação, a qual ocorre primeiramente nos grupos hidroxila das posições C-2, C-3 e C-6 (WURZBURG, 1986; WANG e WANG, 2003). De acordo com Wang e Wang (2003) a maioria das oxidações encontradas na literatura foi conduzida usando altos níveis de oxidantes, mas poucos estudos tem sido realizados para examinar as mudanças da amilose e amilopectina por baixos níveis de oxidante.

A principal aplicação de amido oxidado é na indústria papeleira e têxtil, para gerar colas de superfícies e revestimentos, no entanto, seu uso na indústria de alimentos está crescendo devido a sua baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade da pasta e outras propriedades que têm sido aplicadas em coberturas de alimentos e como emulsificantes (WANG e WANG, 2003). Diversos métodos têm sido utilizados para a oxidação do amido, incluindo o uso do peróxido de hidrogênio, oxigênio, ozônio, dióxido de bromo, ácido crômico, permanganato e nitrogênio como agentes de oxidação. A oxidação com hipoclorito de sódio é o método mais comum para a produção de amidos oxidados em escala industrial.

A modificação ácida tem sido usada para melhorar as propriedades físicoquímicas do amido, particularmente em indústrias de alimentos. A modificação ácida permite que o amido seja usado em uma concentração mais elevada de sólidos para rápida gelificação, promovendo gomas ou geléias com melhor textura e flexibilidade (OGUNSANWO et al.,2005).

Os amidos podem ser ácido-modificados para reduzir a viscosidade e ser utilizados nas indústrias têxteis, de papel e de alimentos. É o tipo mais antigo de modificação e são conhecidos como amidos *linterizados* ou de Naegeli. Por aquecimento em água os grânulos modificados se fragmentam mais e incham menos. A temperatura de gelatinização aumenta, possivelmente porque as cadeias amorfas não podem ajudar a fusão das áreas cristalinas. Como conseqüência do tratamento ácido, a viscosidade da pasta é muito inferior à do amido natural. Como as cadeias do amido restantes são menores, tendem a associarem-se umas com as outras com mais facilidade, formando um gel rígido ao resfriar-se (HOSENEY, 1991).

Na modificação ácida, o ácido penetra livremente pelas partes amorfas do grânulo de amido. O íon hidroxila ataca o átomo de oxigênio glicosídico e hidrolisa as ligações glicosídicas. O efeito principal do ácido é reduzir o peso molecular das moléculas de amido, alterando suas propriedades físico-químicas, porém deixando intacta a estrutura cristalina do grânulo. As propriedades físico-químicas dos amidos ácido-modificados diferem de acordo com sua origem e as condições da preparação. A modificação ácida aumenta a temperatura de gelatinização, a força do gel e a

solubilidade dos amidos (HOSENEY, 1991; ADEBOWALE e LAWAL, 2005; OGUNSANWO et al., 2005).

O estudo da obtenção da propriedade de expansão de amidos oxidados com utilização em produtos panificáveis é bastante recente, e as investigações sobre essa possibilidade são bastante raras.

A propriedade de expansão dos grânulos de amido é uma característica valorizada pelo setor alimentício. Um produto bastante utilizado na culinária brasileira e de países da América do Sul é o amido fermentado de mandioca, comumente chamado de "polvilho azedo", que possui características muito peculiares que lhe confere propriedades tecnológicas diferenciadas, em particular, sua capacidade de expansão, necessária para a produção de biscoitos de polvilho, produto tipicamente brasileiro e de grande aceitação (CEREDA, 1973: CIACCO e CRUZ, 1982).

Demiate et al. (2000) modificaram amido de mandioca com ácidos e oxidantes visando o desenvolvimento da propriedade de expansão pela introdução de grupos carboxilas. Verificaram que todas as amostras oxidadas e tratadas com ácidos após a secagem na estufa apresentaram altos valores de expansão. Amostras somente acidificadas e secas ao sol também mostraram capacidade de expansão, enquanto que as secas artificialmente apresentaram expansão muito pobre. O índice de expansão segundo Nunes (1999) é considerado pequeno se ≤ 5,9 mL.g⁻¹; médio se = 5,0 a 10,0 mL.g⁻¹, grande se ≥ 10,0 mL.g⁻¹.

Em estudo realizado por Dias (2001) a aplicação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio como agentes oxidantes no amido de mandioca fermentado e seco artificialmente proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão no forneamento, resultando numa oxidação próxima à provocada pela luz solar.

A busca pelos fatores envolvidos no desenvolvimento da propriedade de expansão para a fécula de mandioca tem fomentado diversas pesquisas nos últimos anos. Entretanto, os estudos com outras fontes botânicas permitem a avaliação de fatores como diferentes porcentagens de amilose, tamanho de grânulos, cadeia de amilopectina entre outros que possam estar relacionados ao desenvolvimento desta propriedade (GARCIA et al., 2004).

2.3. Importância nutricional e tecnológica do arroz

Os cereais constituem a principal fonte de nutrientes como carboidratos, proteínas, vitaminas e sais minerais na dieta alimentar da população mundial. Dentre estes cereais o arroz ganha destaque por estar presente na dieta básica de aproximadamente 50% da população mundial. Somente nos países asiáticos, mais de dois bilhões de habitantes têm o arroz e seus derivados como fontes de 60 a 70% das calorias ingeridas diariamente. Segundo a FAO, o arroz é o responsável por 20% da fonte da energia alimentar da população, enquanto o trigo fornece 19% e o milho 5% (SILVA, 2004; BARATA, 2005; MOHAN et al., 2005).

Apesar de ser considerado um alimento importante na alimentação humana, o arroz ainda é pouco reconhecido pelas suas características nutricionais. Rico em carboidratos, o arroz, na sua forma natural, é um alimento essencialmente energético, mas pode ser também uma importante fonte de proteínas, sais minerais (principalmente fósforo, ferro e cálcio) e vitaminas do complexo B, como a B1 (tiamina), B2 (riboflavina) e B3 (niacina). Segundo a FAO o arroz fornece 20% da energia e 15% das proteínas necessárias ao homem e se destaca pela sua fácil digestão. Por ser um produto de origem vegetal, o arroz é um alimento isento de colesterol, com baixo teor de gordura.

Na produção mundial de arroz, o Brasil se destaca como o principal produtor entre os países ocidentais, sendo o maior produtor de arroz da América do Sul e um dos dez maiores do mundo (MOHAN et al, 2005; IRGA, 2007). Atualmente, o Brasil é o 9º produtor mundial do grão, produzindo em 2003/2004 de 12,7 milhões de toneladas de arroz em casca (cerca de 2,1% da produção mundial), para um consumo de 12,6 milhões de toneladas, sendo, portanto, o maior consumidor ocidental do grão (SILVA, 2004; IRGA, 2007).

Produzido há cerca de um século no estado no Rio Grande do Sul, o arroz é um importante produto agrícola estadual, além de responder por quase 50% da produção nacional de arroz, o setor orizícola se apresenta como um dos setores mais relevantes de sua economia, sendo a segunda cultura agrícola em importância, ficando somente atrás da cultura da soja (SILVA, 2004).

Tratando-se de produto agrícola caro, o arroz é utilizado predominantemente na forma de grão, para alimentação humana. Ao contrário do que ocorre com o trigo e o milho, que são transformados em outros produtos antes do consumo ou destinados a alimentação animal, o arroz é consumido no Brasil principalmente na forma de grãos inteiros, descascados e polidos, parboilizados ou integral (CASTRO et al., 1999). O desenvolvimento de produtos mais sofisticados usando o arroz como matéria-prima seria incompatível com o poder de compra da maioria da população mundial, tradicionalmente consumidora de arroz. Entretanto, é viável o aproveitamento de seus derivados, pois o beneficiamento do arroz resulta em aproximadamente 14% de grãos quebrados (CASTRO et al., 1999; EL-DASH e NABESHIMA, 2004).

As frações de dimensões menores, conhecidas nas agroindústrias arrozeiras como quebrados médios e pequenos, desde que bem selecionadas, podem ser transformadas em farinha para consumo humano. O beneficiamento convencional de industrialização de arroz branco polido, que representa cerca de 70% da produção e do consumo nacional, é o método que apresenta maiores percentuais de grãos quebrados durante o processamento.

A quebra dos grãos ocorre, principalmente, durante os processos de descascamento e de brunimento. A maioria dos grãos quebrados durante o beneficiamento apresenta fissuras já antes do processo, decorrentes de alterações climáticas e ocorrências fitossanitárias na pré-colheita e de efeitos operacionais da colheita e da secagem (ELIAS, 1998).

Não existem dados estatísticos oficiais sobre a produção e o consumo de farinha de arroz. Estima-se que, nos Estados Unidos e no Canadá sejam utilizadas de 13,5 a 18 mil toneladas de farinha de arroz por ano em alguns poucos produtos como alimentos infantis, cereais matinais e produtos extrusados, além de ração animal. Entre 5 e 10% do total de farinha de arroz produzida é utilizada em produtos como panquecas, waffles, batter e farinha para empanados ou como parte da formulação de pães, massas de pizza e muffins. A farinha de arroz tem sido utilizada também em receitas especiais de produtos alternativos para pessoas alérgicas à proteína do trigo (ORMENESE e CHANG, 2002; GALLAGHER et al., 2004).

Entre os amidos comerciais o amido de arroz tem especial aplicação porque ele tem um pequeno tamanho de grânulo e sua proteína residual é não alergênica. O amido de arroz é convencionalmente isolado da farinha por extração alcalina, pois a maior parte da fração protéica do arroz (glutelina) é solúvel em álcali. Entretanto, este método gera uma grande quantidade de resíduos alcalinos e sais que conduz a um custoso tratamento dos efluentes. Muitos esforços têm sido dirigidos em desenvolver processos que podem efetivamente isolar o amido de arroz sem geração de efluentes indesejáveis (WANG e WANG, 2004).

A disponibilidade de amido de arroz é baixa em função da dificuldade de extração e necessidade de tecnologia de custo elevado. O grânulo do amido de arroz é muito pequeno quando comparado com os de milho (15 μ m) e de trigo (30 μ m), variando de 2 a 10 μ m (HOSENEY, 1991), além disso, a presença de corpos protéicos dispersos na matriz amilácea dificulta seu isolamento. O amido de arroz apresenta propriedades especiais e sua modificação química pode ampliar o uso na indústria de alimentos (EL-DASH e NABESHIMA, 2004).

Uma das alternativas para agregar valor aos grãos quebrados seria a modificação química, transformando essa matéria-prima em ingrediente alimentício com maior interesse industrial e comercial (EL-DASH e NABESHIMA, 2004).

2.4 Modificação química de farinha e amido de arroz

Os grãos quebrados de arroz, que são mais baratos e são disponíveis em abundância, podem ser usados na produção e modificação do amido (SINGH e SODHI, 2005). No entanto, é escassa a literatura sobre modificações químicas do amido de arroz, pois tem sua extração dificultada pela presença de corpos protéicos na matriz amilácea e, em sua maior parte, o arroz é consumido na forma de grãos inteiros, não constituindo uma fonte de amido modificado (EL-DASH e NABESHIMA, 2004).

Lundubwong e Seib (2000) estudaram métodos de isolamento do amido de arroz de forma a aperfeiçoar o processo. Segundo os autores, a separação das proteínas do amido de arroz requer tratamento alcalino, detergente ou enzimático (protease), cujo custo inviabiliza o uso do amido de arroz. A utilização tanto de álcali como de

detergentes aniônicos resulta em amido com alta pureza. No entanto, esse procedimento gera grande quantidade de efluentes. Já o tratamento utilizando protease requer condições de temperatura de 38°C e 24 horas para liberar o amido. O alto tempo de reação torna o processo muito caro, além de intensificar os problemas de contaminação microbiológica.

A substituição do amido pela farinha representa alternativa para a expansão da demanda por amidos modificados quimicamente. Além de mais econômica, a farinha apresenta elevados teores de amido. Contudo, a quantidade de farinha utilizada para essa finalidade é pequena em relação ao amido, especialmente, pela sua maior viscosidade de pasta (EL-DASH e NABESHIMA, 2004).

A modificação química de farinha e amido de arroz são pouco estudadas e empregadas até o momento. As modificações já relatadas para o amido de arroz são o intercruzamento e a acetilação, mais amplamente utilizadas para o melhoramento das propriedades do amido para fins alimentícios.

Yeh e Yeh (1993) obtiveram amido de arroz intercruzado, utilizando oxicloreto de fósforo (POCl₃), em pH alcalino (10,5) e temperatura de reação de 35℃. De acordo com os resultados, a ligação cruzada reforçou a ligação das moléculas de amido e manteve a integridade do grânulo, aumentou a temperatura de gelatinização e estabilidade ao cisalhamento.

Lui, Ramsden e Corke (1999) estudaram as propriedades do amido de arroz intercruzado com reagente trimetafosfato de sódio. Verificaram que a modificação do amido de arroz pode ser útil no aumento da viscosidade de pasta (à quente ou frio). Observaram também aumento na força do gel e na estabilidade ao congelamento e descongelamento.

Chatakanonda, Varavinit e Chinachoti (2000) intercruzaram o amido de arroz, utilizando trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio em pH 11 e temperatura de 50°C. O intercruzamento alterou significantemente a gelatinização do amido de arroz para temperatura maior, mas não afetou significativamente a entalpia. O atraso na gelatinização e retrogradação foi evidente devido ao restrito inchamento e reduzida hidratação dos grânulos de arroz.

Lui, Ramsden e Corke (1999) pesquisaram as propriedades físicas do amido de arroz normal e ceroso acetilados com o reagente vinil acetato. A acetilação aumentou a viscosidade, a dureza dos géis e a solubilidade dos amidos de arroz ceroso e normal, enquanto reduziu a adesividade dos géis.

Singh e Sodhi (2005) estudaram as propriedades físico-químicas de amidos acetilados de diferentes cultivares de arroz com o reagente anidrido acético. Os amidos de arroz acetilados apresentaram menor temperatura de gelatinização, retrogradação, força de gel e maior poder de inchamento, solubilidade e pico de viscosidade. O conteúdo de amilose foi o fator responsável pelas diferenças nas propriedades dos amidos de arroz acetilados.

Paterson et al. (1995 e 1996) e Vallès-Pàmies et al. (1997), estudaram a aplicação de sulfito de sódio em amido de mandioca, arroz, milho, trigo e de batata e verificaram que a concentração do reagente influencia no mecanismo da reação de oxidação. Concluíram que baixos níveis de sulfito em presença de oxigênio apresenta efeito pró-oxidante e despolimerizante no amido, atacando suas macromoléculas e consequentemente reduzindo seu peso molecular, já grandes concentrações promoveram a diminuição deste efeito.

A degradação oxidativa pode ter uma influência importante na integridade do grânulo de amido e pode ser um fator no comportamento de agentes de oxidação em produtos panificados. O sulfito é conhecido por ter uma influência significante em alguns aspectos de processos de forneamento (PATERSON et al., 1996, VALLÈS-PÀMIES et al. 1997).

Um mecanismo possível para o papel oxidativo do sulfito de sódio através dos produtos do radical livre foi proposto por Vallès-Pàmies et al. (1997), apresentado na Fig. 1.

Formação: $M^{n+} + O_2 \rightarrow M^{n+1+} + O_2^{-1}$

Propagação: $SO_3^{2-} + {}^*O_2^{--} + 3H^+ \rightarrow HSO_3^{-+} + 2 {}^*OH$

 $SO_3^{2-} + {}^*OH^- + 2H^+ \rightarrow HSO_3^{} + H_2O$

 $HSO_3^* + O_2 \rightarrow SO_3 + ^*O_2^- + H^+$

Término: $HSO_3^* + ^*OH \rightarrow SO_3 + H_2O$

 $SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$

Fonte: VALLÈS-PÀMIES et al. 1997.

Figura 1 - Mecanismo para a formação, propagação e terminação dos radicais com potencial despolimerizante do amido.

O bissulfito de sódio encontra utilização industrial seja em solução seja na forma sólida. O sólido é anidro, e o reagente puro tem fórmula NaHSO₃. O produto comercial é constituído, em geral, quase inteiramente pelo Na₂S₂O₅ (pirossulfito de sódio), ou metabissulfito de sódio, que é derivado desidratado de duas moléculas do bissulfito. Os usos principais são como intermediários químicos, na produção de produtos farmacêuticos e na preservação e elaboração de alimentos. São empregos secundários o de agente anticloro na indústria de madeira, de papel e de têxteis, e o emprego no tratamento da água e no controle da poluição. Também é usado como agente redutor das soluções de sais de cromo na indústria de curtume, nas indústrias de materiais fotográficos e de produtos orgânicos (MACHADO e ZIGLIO, 2006).

Modificações químicas na farinha de arroz têm sido estudadas no Laboratório de Pós-Colheita e Industrialização de Grãos do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial (FAEM - UFPEL). Em trabalho desenvolvido por Tavares (2005) foi observado que farinhas de arroz submetidas à modificação ácida e oxidativa, com ácido lático e com peróxido de hidrogênio, respectivamente, desenvolveram a propriedade de expansão, sendo que o teor de amilose, a concentração do oxidante e o tempo de reação influenciaram no processo. Os melhores resultados para a propriedade de expansão (15,80mL/g) foram obtidos na farinha de arroz da cultivar Motti, que

apresenta baixo teor de amilose (11,86%), com concentração de 8% de peróxido de hidrogênio e 27 horas de reação.

De acordo com o exposto acredita-se que existam formas de agregar valor aos grãos quebrados de arroz, utilizando-os em produtos alimentícios mais nobres. O arroz apresenta propriedades especiais e a modificação química pode ampliar suas possibilidades de uso na indústria de alimentos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

Foi utilizado grãos de arroz da cultivar Motti, cedidos por Indústria Comércio e Representações Líder LTDA, safra 2005.

3.1.2 Equipamentos

Além da vidraria e aparelhos comuns de laboratório foram também utilizados os seguintes equipamentos: Analisador de viscosidade RVA (Rapid Visco Analyser), modelo 4D com programa Termocline for Windows, versão 1.10 (Newport Científic Pty Ltd, 1996); balança analítica com precisão de 0,001g, modelo ADA 210L, capacidade de 210g; centrífuga Excelsa II marca Fanem, modelo 206MP, com rotação de 0 a 6000 rpm (0-6963g); estufa com circulação forçada de ar marca Nova Ética; batedeira planetária marca Arno; forno elétrico marca Fisher Grill; mufla marca Quimis; potenciômetro digital modelo ntphm - sw, com compensador de temperatura; agitador orbital marca Certomat Mo, B. Brraun Biotech International até 400rpm; placa de agitação e aquecimento marca Quimis; moinho marca Perten, modelo Laboratory Mill 3100; equipamentos para beneficiamento de arroz (engenho de teste) marca Zacharia; e espectrofotômetro marca Micronal, modelo B442.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo da farinha de arroz

O arroz foi descascado e polido em engenho de prova marca Zacharia e moído em moinho de facas marca Perten, modelo Laboratory Mill 3100, até um tamanho de partícula pequeno o suficiente para passar em uma peneira de 70mesh (0,211mm).

3.2.2 Tratamento com ácido lático

A modificação ácida foi realizada mediante a dispersão de 200g de farinha de arroz em 800mL de água em reator de vidro mantido a 40°C, com agitação constante. Foi adicionado ácido lático (3% p/p farinha b.s.) mantendo-se a temperatura e agitação por 1h. Após, a dispersão foi neutralizada com hidróxido de sódio 1N seguido de centrifugação (1500rpm por 5min) e lavagem.

3.2.3 Tratamento com bissulfito de sódio

A farinha tratada com ácido lático foi submetida à ação do bissulfito de sódio, sendo avaliado seu efeito através da condução de 2 experimentos.

3.2.3.1 Experimento I

Na tab. 1 e tab. 2 são apresentados os níveis das variáveis independentes e o planejamento do fatorial completo 2³, com três pontos centrais e seis pontos axiais, resultando em 17 tratamentos, que teve por objetivo investigar o efeito da concentração de bissulfito de sódio (NaHSO₃), do pH e do tempo de reação sobre a propriedade de expansão da farinha de arroz, submetida à ação do ácido lático durante uma hora.

Tabela 1 - Níveis das variáveis concentração de bissulfito de sódio (NaHSO₃), pH e tempo de reação do fatorial 2³ com três pontos centrais e seis pontos axiais.

| Variáveis | | | Níveis | | |
|---|-------|------|---------------|------|-------|
| variaveis | -1,68 | -1 | 0 | +1 | +1,68 |
| Conc. (%NaHSO ₃ .farinha ⁻¹ b.s.) | 0,98 | 2,0 | 3,5 | 5,0 | 6,02 |
| Ph | 2,6 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 9,3 |
| tempo (horas) | 4,6 | 10,0 | 18,0 | 26,0 | 31,4 |

Tabela 2 - Planejamento fatorial 2³ com três pontos centrais e seis pontos axiais, onde C é a concentração de bissulfito de sódio, P é o pH e T é o tempo da reação.

| Trotomontos | Variáveis codificadas | | | Var | iáveis re | eais |
|---------------|-----------------------|----------------|-----------------------|------|-----------|------|
| Tratamentos - | X ₁ | X ₂ | X ₃ | С | Р | Т |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 2 | 4 | 10 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 5 | 4 | 10 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 2 | 8 | 10 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 5 | 8 | 10 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 2 | 4 | 26 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 5 | 4 | 26 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 2 | 8 | 26 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 5 | 8 | 26 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 3,5 | 6 | 18 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 3,5 | 6 | 18 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 3,5 | 6 | 18 |
| 12 | -1,68 | 0 | 0 | 0,98 | 6 | 18 |
| 13 | 1,68 | 0 | 0 | 6,02 | 6 | 18 |
| 14 | 0 | -1,68 | 0 | 3,5 | 2,6 | 18 |
| 15 | 0 | 1,68 | 0 | 3,5 | 9,3 | 18 |
| 16 | 0 | 0 | -1,68 | 3,5 | 6 | 4,6 |
| 17 | 0 | 0 | 1,68 | 3,5 | 6 | 31,4 |

A reação foi conduzida em reator de vidro, fechado, mantido a 40°C, com agitação constante. Após as amostras foram centrifugadas, descartando o sobrenadande, dispersas e centrifugadas (1500rpm por 5min) três vezes para retirada do reagente, seguindo-se a secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40°C por 12h.

3.2.3.2 Experimento II

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial completo 2³ (item 3.2.3.1) foram realizados três planejamentos fatoriais 2², com três pontos centrais e quatro pontos axiais, cada um com tempo de reação diferente (5, 22 e 30h). Utilizou-se como pontos centrais os níveis das variáveis que forneceram os melhores resultados para o volume específico. A faixa de concentração estudada foi aumentada, pois esta teve efeito positivo no volume específico e a faixa de pH foi diminuída por ter apresentado

efeito negativo no volume específico. Os níveis das variáveis independentes e o planejamento completo são apresentados na tab. 3 e tab. 4.

Tabela 3 - Níveis das variáveis concentração de bissulfito de sódio (NaHSO₃) e pH do fatorial 2² com três pontos centrais e quatro pontos axiais.

| Variáveis | | | Níveis | | |
|---|-------|----|--------|----|-------|
| variaveis | -1,41 | -1 | 0 | +1 | +1,41 |
| Conc. (%NaHSO ₃ .farinha ⁻¹ b.s.) | 2,18 | 3 | 5 | 7 | 7,82 |
| рН | 2,59 | 3 | 4 | 5 | 5,41 |

Tabela 4 - Planejamento fatorial 2² com três pontos centrais e quatro pontos axiais, onde C é a concentração de bissulfito de sódio e P é o pH.

| Tratamentos _ | | áveis icadas | Variáve | is reais |
|---------------|-------|-----------------|---------|----------|
| | X_1 | X_2 | С | Р |
| 1 | -1 | -1 | 3 | 3 |
| 2 | 1 | -1 | 7 | 3 |
| 3 | -1 | 1 | 3 | 5 |
| 4 | 1 | 1 | 7 | 5 |
| 5 | 0 | 0 | 5 | 4 |
| 6 | 0 | 0 | 5 | 4 |
| 7 | 0 | 0 | 5 | 4 |
| 8 | -1,41 | 0 | 2,18 | 4 |
| 9 | 1,41 | 0 | 7,82 | 4 |
| 10 | 0 | -1,41 | 5 | 2,59 |
| 11 | 0 | 1,41 | 5 | 5,41 |

3.2.4 Avaliações

Umidade: em estufa a 130°C, segundo método do Instituto Adolfo Lutz (1976);

Proteína bruta: por micro-Kjeldahl, método nº 46-13 da AACC (1995);

Extrato etéreo: pelo método de extração contínua em aparelho Soxhlet, método AOAC (1994);

Cinzas: em mufla a 550°C, conforme o método 08-01 da AACC (1995);

Carboidratos: estimados por diferença, método AOAC (1994);

Amilose: pelo método proposto por Martinez y Cuevas (1989), com adaptações.

As amostras de farinha de arroz de 100mg foram transferidas para balões de 100mL, acrescentado 1mL de álcool etílico 96%GL e 9mL de solução 1N de NaOH. Os balões foram colocados em banho-maria por 10 minutos a 100°C, seguidos de resfriamento durante 30 minutos, até a temperatura ambiente de 20°C, ajustando-se o volume com água. Foi retirada uma alíquota de 5mL e transferida para balão de 100mL, sendo acrescido 1mL de ácido acético 1N e 2mL de solução de iodo 2% (p/v) recém preparada sendo ajustado o volume do balão com água.

Para a curva padrão foram utilizados 40mg de amilose pura submetida ao mesmo procedimento das amostras de arroz. Do balão, alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5mL foram retiradas e acrescidas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2mL de iodo, respectivamente, completando o volume de cada balão com água destilada.

A leitura foi realizada a 610nm e os resultados de absorbância (A) multiplicados por fator de correção (FC) obtido pela média dos valores lidos com as amostras de amilose pura. O teor de amilose das amostras foi obtido pela fórmula:

% Amilose = A x FC

Carbonila: segundo o método descrito por Smith (1967).

Para a determinação do conteúdo de carbonila, 4g de amido foram dispersos em 100mL de água destilada. As dispersões foram aquecidas em banho de água fervente durante 30min com agitação contínua até a completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas foram resfriadas a 40°C, ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15mL de solução de cloreto de hidroxilamina. A seguir, as amostras foram cobertas com filme plástico e levadas à estufa a 38°C. Após 4h, procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 M até pH 3,2.

O teor de carbonila foi expresso em quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose (CO/100GU) e calculado através da equação:

Onde: Vpb = volume de HCl gasto na titulação da prova em branco (mL)

Vam = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

F = normalidade do HCl

O preparo da solução de hidroxilamina foi realizado mediante a dissolução de 25g de cloreto de hidroxilamina em água destilada, adicionando-se 100mL de hidróxido de sódio 0,5 M e completando-se o volume para 500mL. A solução foi preparada no dia da análise.

Carboxila: segundo o método descrito por Parovuori et al. (1995).

Na determinação do conteúdo de carboxila, 5g de amido foram dispersos em 25mL de água destilada. Procedeu-se a agitação por 30min, em seguida centrifugou-se a dispersão. O resíduo foi lavado com água destilada e transferido para um béquer. A seguir, adicionou-se 300mL de água destilada e aqueceu-se a dispersão em banho de água fervente com agitação contínua por 30 min até a completa gelatinização do amido. Com as amostras ainda quentes efetuou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01 N até pH 8,2.

O teor de carboxila foi expresso em quantidade de grupos carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH/100GU) e calculado através da equação:

Onde: Vpb = volume de NaOH gasto na titulação da prova em branco (mL)

Vam = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

F = normalidade do NaOH

Propriedade de expansão: avaliada indiretamente através do teste do biscoito, seguindo a metodologia descrita por Cereda (1983).

As massas para elaboração dos biscoitos foram obtidas a partir da formulação: amido, 100%; gordura vegetal hidrogenada, 25%; sal, 3%; e água de 80 a 110%. Para o preparo da massa foi adicionado 25% da água total à farinha misturando durante 1min, com auxílio de uma batedeira planetária. A seguir, a esta farinha foi adicionada uma mistura em ebulição, formada pela gordura vegetal hidrogenada, sal e 25% da água total, promovendo-se a mistura durante 3min, com adição simultânea da água restante (50%) no primeiro minuto. Após, a massa foi pesada em porções de 4,0 \pm 0,1g com um auxílio de um saco plástico, colocado em forma de alumínio e assada em forno elétrico a 180°C \pm 10°C por 20min. A característica avaliada foi o volume específico, determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço (HSIEH et al., 1991) e expresso em mL.g⁻¹.

Características viscoamilográficas: determinadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA – Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10.

A quantidade de amostra utilizada para os testes foi a mesma indicada para a farinha de arroz não modificada, devido a baixa intensidade da modificação das farinhas tratadas. Foram pesados aproximadamente 3 gramas de amostra, e adicionados de aproximadamente 25 mL de água (foi realizada a correção para 13% de umidade). O perfil utilizado foi o Rice Method, cujos parâmetros são apresentados na tab. 5. As características avaliadas foram:

- Viscosidade máxima: viscosidade máxima desenvolvida durante o período de aquecimento, expressa em RVU (Unidade de medida viscoamilográfica fornecida pelo Rapid Visco Analyser).
- Viscosidade mínima à temperatura constante (95°C): menor valor da viscosidade, após ter sido atingida a temperatura constante de 95°C, expressa em RVU.
- Viscosidade final: valor da viscosidade, obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C, expressa em RVU.

Tabela 5 - Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas

| TEMPO | TIPO | VALOR |
|--------------------------|--------------------------|-------------|
| (hora: min: seg) | (temperatuta/velocidade) | (°C ou rpm) |
| 00:00:00 | Temperatura | 50 |
| 00:00:00 | Velocidade | 960 |
| 00:00:10 | Velocidade | 160 |
| 00:01:00 | Temperatura | 50 |
| 00:04:42 | Temperatura | 95 |
| 00:07:12 | Temperatura | 95 |
| 00:11: 00 | Temperatura | 50 |
| Final do teste: 00:13:00 | | |

3.2.5 Tratamento estatístico dos resultados

O experimento foi avaliado estatisticamente segundo o Método de Superfície de Resposta, onde a resposta pode ser escrita como sendo (f) de x: $y_i = f(x_1, x_2, x_3)$. Os resultados de cada um dos ensaios para cada resposta foram tratadas por análise de regressão múltipla, para desenvolver modelos matemáticos, contendo termos lineares, quadráticos e de interação das variáveis usando o Software Statistica 6.0. O nível de significância foi de 90%, para os testes de análise de variância.

Para ajustar as superfícies e verificar a validação dos modelos gerados os experimentos foram avaliados primeiramente para o modelo completo, se o R² era superior a 0,70, o modelo era mantido. Após retirou-se as variáveis e interações não significativas do modelo e realizou-se uma nova análise de variância, fazendo-se a relação entre o valor resultante da divisão da Média Quadrática da Regressão pela Média Quadrática do Resíduo e o valor de F tabelado. Se esta relação foi maior do que 3 (três), diz-se que o modelo também é preditivo (RODRIGUES e IEMMA, 2005) Quanto maior o valor da relação maior é a significância estatística da regressão e maior é o ajuste do modelo. Quando o R² do modelo quadrático foi inferior a 0,70 e/ou o modelo apresentar deficiência quanto a predição, ou ainda, o R² linear foi bem superior com inexistência ou pequena interferência de componentes quadráticos, optou-se pelo modelo linear para explicar as respostas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química da farinha de arroz

A farinha de arroz Motti apresentou como composição química: umidade 12,73%; proteína bruta 4,5%; lipídeos 0,89%; cinzas 0,64%; amilose 9,74% e carboidratos 81,24%, obtidos por diferença.

4.2 Experimento I - Planejamento fatorial completo 2³

4.2.1 Propriedade de expansão

Na tab. 6 observa-se o volume específico de biscoitos elaborados com farinhas de arroz submetidas às modificações químicas e amostras controle.

Tabela 6 - Volume específico dos biscoitos de farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento — | | iáveis re | eais | Volume específico |
|----------------|----------|-----------|------|-----------------------|
| Tratamento | С | рН | t | (mL.g ⁻¹) |
| 1 | 2 | 4 | 10 | 5,83 |
| 2 | 5 | 4 | 10 | 6,50 |
| 3 | 2 | 8 | 10 | 3,96 |
| 4 | 5 | 8 | 10 | 4,19 |
| 5 | 2 | 4 | 26 | 5,29 |
| 6 | 5 | 4 | 26 | 8,15 |
| 7 | 2 | 8 | 26 | 6,39 |
| 8 | 5 | 8 | 26 | 3,98 |
| 9 | 3,5 | 6 | 18 | 4,37 |
| 10 | 3,5 | 6 | 18 | 4,03 |
| 11 | 3,5 | 6 | 18 | 4,20 |
| 12 | 0,98 | 6 | 18 | 2,85 |
| 13 | 6,02 | 6 | 18 | 3,47 |
| 14 | 3,5 | 2,6 | 18 | 3,56 |
| 15 | 3,5 | 9,3 | 18 | 3,80 |
| 16 | 3,5 | 6 | 4,6 | 4,26 |
| 17 | 3,5 | 6 | 31,4 | 4,68 |
| Farinha tratad | da com á | cido láti | co | 3,58 |
| Farinha sem | tratamen | ito | | 2,93 |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.); t = tempo em horas

A concentração de 5% de bissulfito de sódio, pH 4 e tempo de reação de 26h, foram os níveis das variáveis que forneceram os melhores resultados para volume específico com valores de 8,15mL.g⁻¹. Para pH próximo da neutralidade ocorreu uma redução nos valores de expansão.

Na Fig. 2, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no volume específico dos biscoitos de farinha de arroz e na tab. 1 do Apêndice A são apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

A análise estatística (p<0,1) evidenciou que a concentração e o tempo de reação apresentaram um efeito positivo no volume específico, logo, aumentando a concentração de bissulfito e o tempo de reação ocorreu maior expansão. O pH teve um efeito negativo, assim, com o aumento do pH houve uma diminuição do volume específico e a interação entre pH e concentração teve efeito negativo (Fig 2).

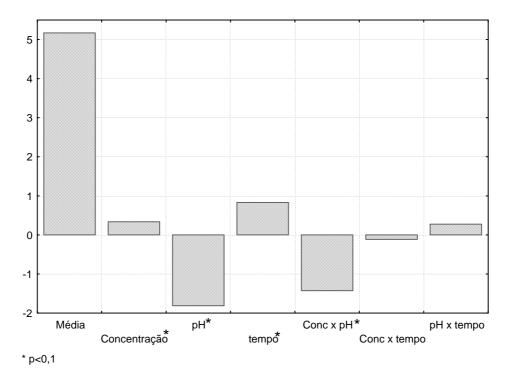


Figura 2 - Efeitos das variáveis no volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

A análise de variância para o volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio está mostrada na tab. 2 do Apêndice A.

O coeficiente de correlação foi 0,79 e o valor de F calculado (2,61) foi menor que o F tabelado (3,18) a 90%, o que indica que o modelo não foi preditivo, provavelmente em função do comportamento complexo dos sulfitos em amido.

Na tab. 6 observa-se que nas mesmas condições de pH e tempo de reação, aumentando a concentração de bissulfito ocorre um aumento do volume específico, com exceção dos tratamentos 7 e 8 onde ocorreu o contrário. Durante a execução do tratamento 7 ocorreu a liberação de forte odor a SO₂, mostrando que nesse pH de reação, o bissulfito de sódio tem um mecanismo de reação diferente com desprendimento deste gás, o que pode ter influenciado na propriedade de expansão.

Paterson, et al. (1995, 1996) e Vallès-Pàmies, et al. (1997), trabalhando com sulfito de sódio em amidos de diferentes fontes verificaram que baixos níveis de sulfito em presença de oxigênio têm um efeito pró-oxidante e despolimerizante no amido, atacando suas macromoléculas reduzindo seu peso molecular, já grandes concentrações promoveram a diminuição deste efeito.

Dias (2001) estudando o efeito do oxidante peróxido de hidrogênio sobre o amido fermentado de mandioca, observou que a concentração, pH e tempo da reação são fatores importantes para o desenvolvimento da propriedade de expansão, conseguindo valores para o volume específico dos biscoitos de até 13,49mL.g⁻¹.

Tavares (2005) trabalhando com farinhas de arroz com diferentes teores de amilose, submetidas à modificação ácida e oxidativa, com ácido lático e com peróxido de hidrogênio, respectivamente, conseguiu desenvolver a propriedade de expansão somente na farinha com baixo teor de amilose, com valores de até 15,80mL.g⁻¹.

4.2.2 Conteúdo de carbonila e carboxila

O conteúdo de carbonila e carboxila e o somatório dos mesmos, que representa o total de oxidação das farinhas de arroz, são mostrados na tab. 7.

Tabela 7 - Conteúdo de carbonila (CO), carboxila (COOH), somatório de carbonila e carboxila (CO + COOH) e relação entre carbonila e carboxia (CO:COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento | Var | iáveis r | eais | CO/ | COOH/ | CO+COO | CO:COOH |
|---------------|----------------------------------|----------|------|-------|-------|--------|---------|
| Tratamento | С | рΗ | t | 100GU | 100GU | Н | CO.COOH |
| 1 | 2 | 4 | 10 | 0,078 | 0,132 | 0,210 | 37:63 |
| 2 | 5 | 4 | 10 | 0,105 | 0,117 | 0,222 | 47:53 |
| 3 | 2 | 8 | 10 | 0,046 | 0,022 | 0,068 | 67:33 |
| 4 | 5 | 8 | 10 | 0,048 | 0,025 | 0,073 | 65:35 |
| 5 | 2 | 4 | 26 | 0,044 | 0,170 | 0,214 | 21:79 |
| 6 | 5 | 4 | 26 | 0,081 | 0,122 | 0,203 | 40:60 |
| 7 | 2 | 8 | 26 | 0,043 | 0,124 | 0,166 | 26:74 |
| 8 | 5 | 8 | 26 | 0,036 | 0,025 | 0,061 | 59:41 |
| 9 | 3,5 | 6 | 18 | 0,108 | 0,090 | 0,198 | 25:75 |
| 10 | 3,5 | 6 | 18 | 0,114 | 0,096 | 0,211 | 54:46 |
| 11 | 3,5 | 6 | 18 | 0,104 | 0,099 | 0,203 | 51:49 |
| 12 | 0,98 | 6 | 18 | 0,091 | 0,108 | 0,199 | 46:54 |
| 13 | 6,02 | 6 | 18 | 0,08 | 0,129 | 0,209 | 38:62 |
| 14 | 3,5 | 2,6 | 18 | 0,039 | 0,147 | 0,186 | 21:79 |
| 15 | 3,5 | 9,3 | 18 | 0,04 | 0,006 | 0,046 | 87:13 |
| 16 | 3,5 | 6 | 4,6 | 0,058 | 0,113 | 0,171 | 34:66 |
| 17 | 3,5 | 6 | 31,4 | 0,038 | 0,134 | 0,171 | 22:78 |
| Farinha trata | Farinha tratada com ácido lático | | | 0,011 | 0,054 | 0,065 | 16:84 |
| Farinha sem | tratamer | nto | | 0,049 | 0,096 | 0,145 | 53:47 |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.); t = tempo em horas; GU = unidades de glicose

4.2.2.1 Conteúdo de carbonila

Na tab. 7 observa-se que nos tratamentos onde o pH esteve no nível 8 ou superior, ocorreram os menores valores de carbonila, o que mostra uma alteração no efeito do bissulfito com a mudança de pH. Tavares (2005) oxidando farinha de arroz com diferentes teores de amilose com peróxido de hidrogênio encontrou valores de carbonila variando entre 0,008 a 0,866 CO/100GU, sendo que os maiores valores foram encontrados na farinha de arroz com baixo teor de amilose.

Na Fig. 3, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila de farinha de arroz e na tab. 3 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades. A análise estatística (p<0,1) do conteúdo de carbonila mostrou efeito negativo do pH e do tempo de reação e também das interações entre concentração x pH e pH x tempo de reação.

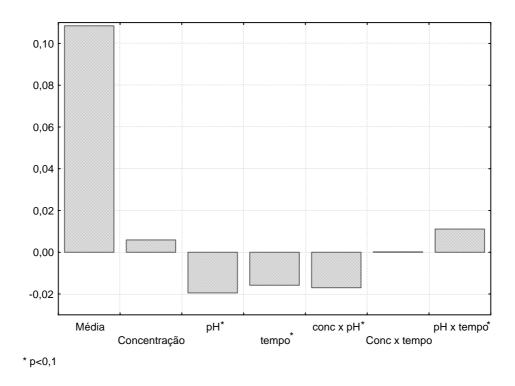


Figura 3 - Efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

A análise de variância para o conteúdo de carbonila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio está apresentada na tab. 4 do Apêndice A. O coeficiente de correlação foi 0,93 e o valor de F calculado (8,58) foi mais de três vezes maior do que F tabelado (2,51) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático quadrático é adequado para descrever a superfície de resposta do conteúdo de carbonila. O modelo matemático quadrático que descreve a superfície de resposta do conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio é o seguinte:

$$Y_2 = 0,1085 - 0,0098x_2 - 0,0079x_3 - 0,0069x_1^2 - 0,0232x_2^2 - 0,0204x_3^2 - 0,0085x_1x_2 + 0,0055x_2x_3$$

Onde: x_1 = concentração; x_2 = pH; x_3 = tempo; x_1x_2 = concentração x pH; x_2x_3 = pH x tempo

A Fig. 4 mostra a superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carbonila (CO) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio. Observa-se que os maiores conteúdos de carbonila ocorreram na faixa de concentração de 2 a 6,02%, pH de 4 a 6 e tempo de reação de 10 a 18h.

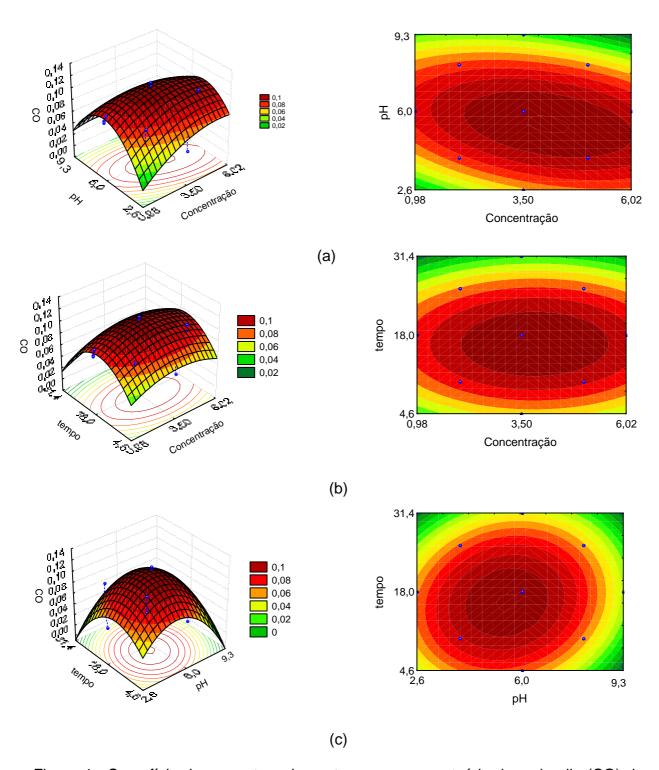


Figura 4 - Superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carbonila (CO) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio (a) em função da concentração e pH (t=18h), (b) em função da concentração e do tempo de reação (pH=6) e (c) em função do pH e tempo de reação (C=3,5%).

4.2.2.2 Conteúdo de carboxila

Na Fig. 5, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila de farinha de arroz e na tab. 5 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades. A análise estatística do conteúdo de carboxila (p<0,1) mostrou que houve efeito negativo da concentração e do pH e efeito positivo do tempo de reação e também da interação entre concentração x tempo e pH x tempo de reação.

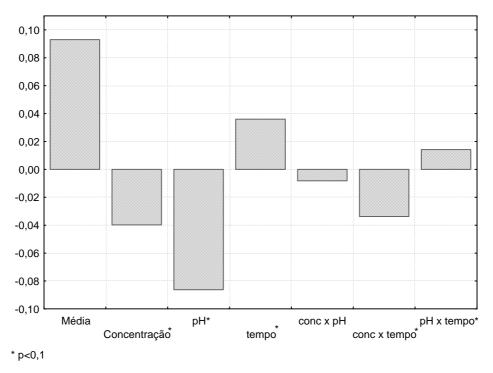


Figura 5 - Efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

O conteúdo de carboxila variou de 0,006 a 0,170 COOH/100GU (tab. 7) sendo os menores valores encontrados em concentração e pH elevados, onde provavelmente o sulfito atue como redutor dos grupos carboxilas, o que pode ser comprovado pela ocorrência de valores menores do que da farinha sem tratamento. Dias (2001) trabalhando com oxidação de amido de mandioca fermentado com hipoclorito de sódio, observou comportamento contrário, onde o pH próximo à neutralidade e as altas

concentrações proporcionaram os maiores níveis de carboxila, com 0,295 COOH/100GU em pH 6,8 e com 1,5% de cloro ativo por grama de amido (b.s).

A análise de variância para o conteúdo de carboxila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio está apresentada na tab. 6 do Apêndice A. O coeficiente de correlação foi 0,98 e o valor de F calculado (29,12) foi cerca de 8 vezes maior do que F tabelado (3,45) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático linear é adequado para descrever a superfície de resposta do conteúdo de carboxila. O modelo matemático linear que descreve a superfície de resposta do conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio é o seguinte:

$$Y_3 = 0.0930 - 0.0199x_1 - 0.0431x_2 + 0.0180x_3 - 0.0169x_1x_3 + 0.0071x_2x_3$$

Onde: x_1 = concentração; x_2 = pH; x_3 = tempo; x_1x_3 = concentração x tempo; x_2x_3 = pH x tempo

A Fig. 6 mostra a superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio. Observa-se que os maiores para o conteúdo de carboxila ocorreram em concentrações na faixa de 2 a 3%, em pH na faixa de 4 a 6 e tempos de reação entre 20 e 26h.

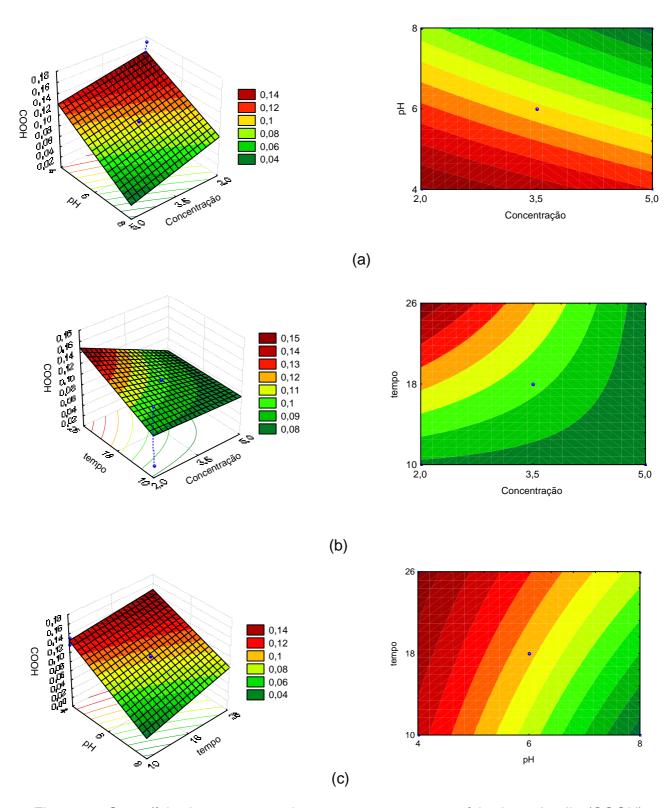


Figura 6 - Superfície de resposta e de contorno para o conteúdo de carboxila (COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio (a) em função da concentração e pH (t=18h), (b) em função da concentração e do tempo de reação (pH=6) e (c) em função do pH e tempo de reação (C=3,5%).

4.2.2.3 Somatório do conteúdo de carbonila e carboxila

Na Fig. 7, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz e na tab. 7 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades. A análise estatística (p<0,1) mostrou que houve efeito negativo da concentração e do pH e efeito positivo do tempo de reação e também da interação entre concentração x pH, concentração x tempo de reação e pH x tempo de reação.

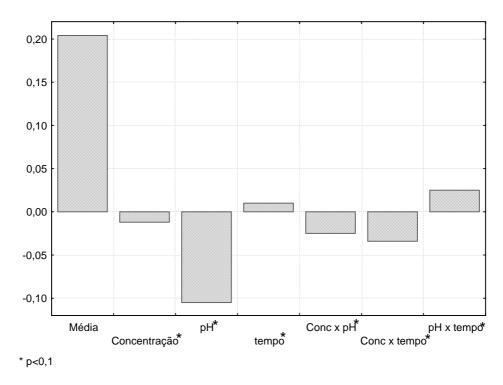


Figura 7 - Efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

A análise de variância para o somatório de carbonila e carboxila de farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio está mostrada na tab. 8 do Apêndice A. O coeficiente de correlação foi 0,97 e o valor de F calculado (16,07) foi seis vezes maior do que F tabelado (2,59) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático quadrático determinado é adequado para descrever a superfície de resposta do somatório de carbonila e carboxila.

O modelo matemático que descreve a superfície de resposta para o somatório de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio é o seguinte:

$$Y_4 = 0.204 - 0.006x_1 - 0.052x_2 + 0.005x_3 - 0.033x_2^2 - 0.014x_3^2 - 0.013x_1x_2 - 0.017x_1x_3 + 0.013x_2x_3$$

Onde: x_1 = concentração; x_2 = pH; x_3 = tempo; x_1x_2 = concentração x pH; x_1x_3 = concentração x tempo; x_2x_3 = pH x tempo

Na tab. 7 observa-se que para valores semelhantes do somatório de carbonila e carboxila, os resultados quanto a quantidade de carbonila e carboxila em separado, diferem acentuadamente, sendo o pH a variável com maior influência. Comparando-se os resultados de volume específico dos biscoitos (tab. 6) com os valores de carbonila, carboxila e o somatório das mesmas (tab. 7), verifica-se que o maior volume específico não foi obtido com o maior somatório de carbonila e carboxila. Esse comportamento deve-se provavelmente devido a existência de um ponto de equilíbrio entre a quantidade de grupos carbonila e carboxila para que se obtenha o máximo de expansão, onde as carbonilas devem estar entre 30 e 40% e as carboxilas entre 60 e 70%. Pelos resultados apresentados na tab. 7 acredita-se que aconteça a transformação dos grupos carbonilas em grupos carboxilas no decorrer da reação, pois com o aumento do tempo de reação diminui o conteúdo de carbonila e aumentou o conteúdo de carboxila.

A Fig. 8 mostra a superfície de resposta e de contorno para o somatório de carbonila e carboxila (CO+COOH) da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio. Verifica-se que na faixa de pH de 2,6 a 6, concentração de 2 a 6,02% e tempo de reação de 18 a 31,4h foi onde ocorreram os maiores somatórios do conteúdo de carbonila e carboxila.

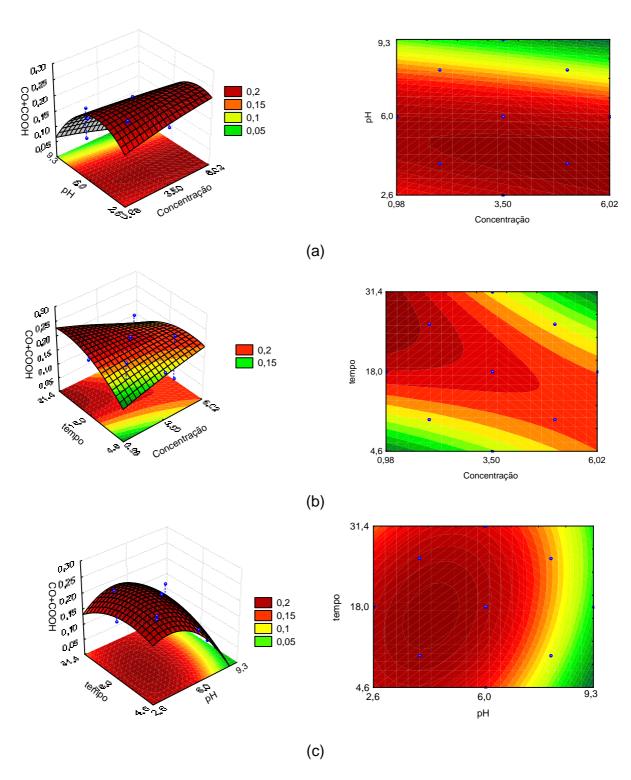


Figura 8 - Superfície de resposta e de contorno para o somatório de carbonila e carboxila (CO+COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio (a) em função da concentração e pH (t=18h), (b) em função da concentração e do tempo de reação (pH=6) e (c) em função do pH e tempo de reação (C=3,5%).

4.2.3 Características viscoamilográficas

As características viscoamilográficas são muito representativas da intensidade das alterações a que é submetido o amido. A gelatinização provocada por uma ação hidrotérmica seguida de uma ação mecânica nos grânulos de amido leva a uma quebra estrutural e, conseqüentemente, e uma perda da integridade do grânulo. A intensidade dessa quebra depende do tipo de amido (origem), da temperatura, do cisalhamento mecânico e de agentes químicos presentes durante a gelatinização (Ciacco e Cruz, 1982; New Port, 1995).

Na tab. 8 são apresentadas a viscosidade máxima, mínima e final da farinha de arroz tratada com ácido lático e bissulfito de sódio

Tabela 8 -Viscosidade máxima, mínima e final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento | Vari | áveis r | eais | Viscosida | Viscosidade da pasta (RVU) | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|-----------|----------------------------|--------|--|
| Tratamento | С | рΗ | t | Máxima | Mínima | Final | |
| 1 | 2 | 4 | 10 | 358,59 | 107,00 | 135,29 | |
| 2 | 5 | 4 | 10 | 273,21 | 105,79 | 133,42 | |
| 3 | 2 | 8 | 10 | 256,79 | 101,13 | 123,17 | |
| 4 | 5 | 8 | 10 | 257,54 | 102,21 | 124,21 | |
| 5 | 2 | 4 | 26 | 436,71 | 115,34 | 131,80 | |
| 6 | 5 | 4 | 26 | 320,59 | 105,75 | 126,63 | |
| 7 | 2 | 8 | 26 | 264,75 | 99,71 | 119,96 | |
| 8 | 5 | 8 | 26 | 245,17 | 87,55 | 106,04 | |
| 9 | 3,5 | 6 | 18 | 308,83 | 117,09 | 143,25 | |
| 10 | 3,5 | 6 | 18 | 297,09 | 114,92 | 148,09 | |
| 11 | 3,5 | 6 | 18 | 305,96 | 119,25 | 154,83 | |
| 12 | 0,98 | 6 | 18 | 319,34 | 124,92 | 161,59 | |
| 13 | 6,02 | 6 | 18 | 299,96 | 116,88 | 148,75 | |
| 14 | 3,5 | 2,6 | 18 | 254,79 | 71,38 | 86,29 | |
| 15 | 3,5 | 9,3 | 18 | 254,00 | 100,67 | 122,63 | |
| 16 | 3,5 | 6 | 4,6 | 291,63 | 118,42 | 151,13 | |
| 17 | 3,5 | 6 | 31,4 | 301,50 | 107,29 | 137,75 | |
| Farinha tratada com ácido lático | | | | 284,38 | 125,46 | 160,00 | |
| Farinha sem | tratame | | 1 L - \ | 209,54 | 91,75 | 111,34 | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.); t = tempo em horas

4.2.3.1 Viscosidade máxima

Na tab. 8 verifica-se que em todos os tratamentos a viscosidade máxima das farinhas foi maior que a da farinha Motti sem tratamento.

Na Fig. 9, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade máxima de farinha de arroz e na Tab. 9 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 9 verifica-se que todas as variáveis tiveram efeito significativo sobre a viscosidade máxima da pasta, bem como suas interações. A concentração e o pH tiveram um efeito negativo e o tempo de reação teve um efeito positivo.

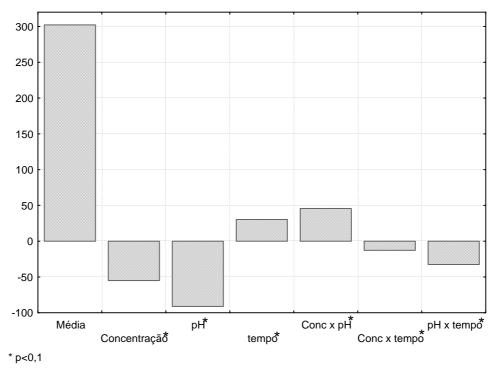


Figura 9 - Efeitos das variáveis na viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

A análise de variância para a viscosidade máxima de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio está apresentada na tab. 10 do Apêndice A. O coeficiente de correlação foi 0,99 e o valor de F calculado (207,51) foi 60 vezes maior do que F tabelado (3,40) a 90% de confiança. Assim, o modelo matemático linear

determinado é adequado para descrever a superfície de resposta da viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio.

O modelo matemático linear que descreve a superfície de reposta da viscosidade máxima da farinha de arroz Motti modificada é o seguinte:

$$Y_5 = 302,292 - 27,541x_1 - 45,604x_2 + 15,136x_3 + 22,833x_1x_2 - 6,384x_1x_3 - 16,238x_2x_3$$

Onde: x_1 = concentração; x_2 = pH; x_3 = tempo; x_1x_2 = concentração x pH; x_1x_3 = concentração x tempo; x_2x_3 = pH x tempo

A Fig. 10 mostra a superfície de resposta e de contorno para viscosidade máxima de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio. Observa-se que os valores mais altos de viscosidades máximas ocorreram nos tratamentos na faixa de pH de 4 a 6, tempo de reação de 18 a 26h e concentrações de 2 a 3,5% de bissulfito de sódio.

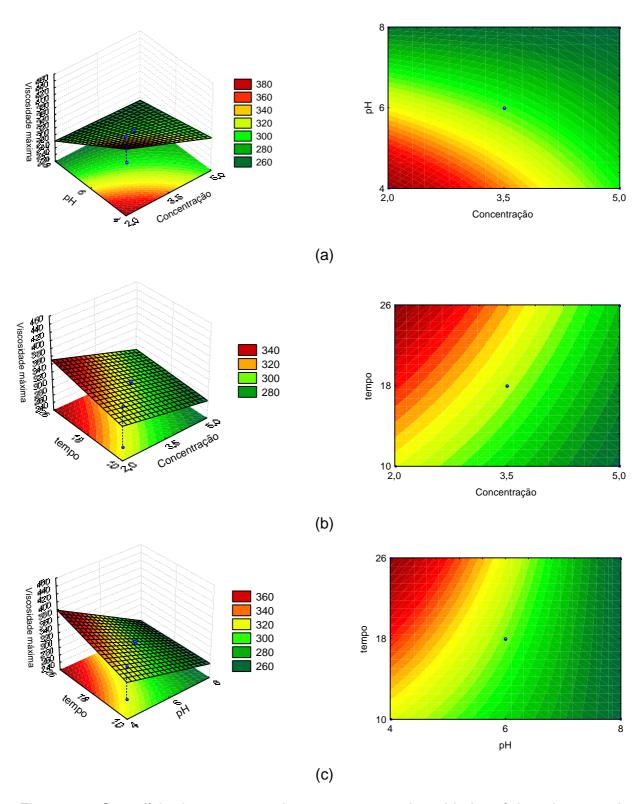


Figura 10 - Superfície de resposta e de contorno para viscosidade máxima de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio (a) em função da concentração e pH (t=18h), (b) em função da concentração e do tempo de reação (pH=6) e (c) em função do pH e tempo de reação (C=3,5%).

4.2.3.2. Viscosidade mínima

A viscosidade mínima, à temperatura constante, está relacionada ao comportamento do amido durante o processamento. Tratamentos drásticos com ácidos e oxidantes rompem a estrutura do grânulo e ele perde a capacidade de manter a viscosidade, apresentando baixos valores para esta característica (DIAS, 2001).

Na tab. 8 verifica-se que a viscosidade mínima das farinhas foi pouco alterada pela modificação química, com exceção do tratamento 14, onde o pH foi extremamente baixo (2,6) e provavelmente com a ação do oxidante ocorreu uma maior susceptibilidade ao aquecimento com cisalhamento

Na fig. 11 são apresentados graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade mínima de farinha de arroz e na tab. 11 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

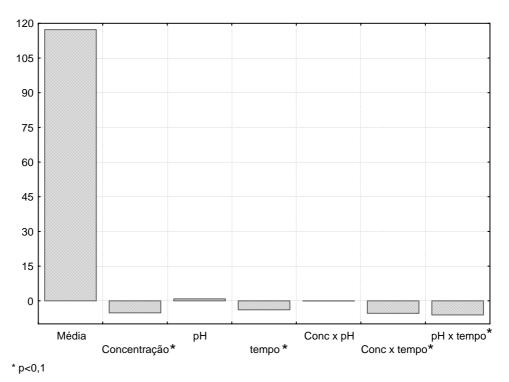


Figura 11 - Efeitos das variáveis na viscosidade mínima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

Analisando estatisticamente (p<0,1) pode-se verificar que a concentração, o tempo de reação e as interações concentração x tempo e pH x tempo tiveram efeito negativo sobre a viscosidade mínima da pasta.

A análise de variância para a viscosidade mínima de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio é apresentada na tab. 12 do Apêndice A. O coeficiente de correlação foi 0,86e o valor de F calculado (4,61) foi próximo do F tabelado (2,46) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático quadrático não é adequado para descrever a superfície de resposta da viscosidade mínima.

4.2.3.3. Viscosidade final

Para viscosidade final, não houve efeito significativo das variáveis estudadas e da interação entre elas nas faixas estudadas. Na tab. 13 do Apêndice A estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades para viscosidade final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

O comportamento viscoamilográfico das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio dos 8 tratamentos geradores do fatorial 2³ e da farinha sem tratamento, pode ser visualizado na Fig. 12. Observou-se que os tratamentos tiveram efeito sobre a viscosidade das pastas, ocorrendo um aumento da viscosidade da pasta das farinhas modificadas, indicando um maior intumescimento dos grânulos de amido. Com o aumento da concentração de bissulfito de sódio de 2 para 5%, há uma maior redução da viscosidade máxima, para os tratamentos em que o pH foi de 4,0, evidenciando uma maior atuação do bissulfito.

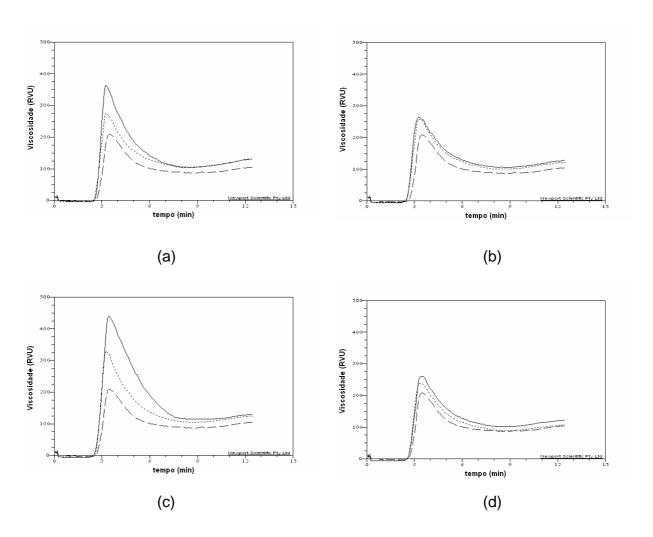


Figura 12 - Curvas de viscosidade da farinha de arroz Motti tratada ácido lático e bissulfito de sódio (a) pH 4 e 10h de reação, (b) pH 8 e 10h de reação, (c) pH 4 e 26h de reação, (d) pH 8 e 26h de reação. 2%(—); 5% (--) e farinha sem tratamento (——)

4.2.4. Teor de amilose

Os teores de amilose das farinhas tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio são mostrados na tab. 9.

Na tab. 14 do Apêndice A estão apresentados os efeitos numéricos e suas probabilidades para o teor de amilose da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio. A análise estatística (p<0,1) do teor de amilose mostrou que não houve efeito significativo das variáveis estudadas.

Tabela 9 - Teor de amilose da farinha de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento - | Vari | iáveis r | - Amilose (%) | |
|----------------|--------|----------|---------------|---------------|
| Tratamento | С | рΗ | t | Allilose (70) |
| 1 | 2 | 4 | 10 | 9,57 |
| 2 | 5 | 4 | 10 | 9,59 |
| 3 | 2 | 8 | 10 | 9,30 |
| 4 | 5 | 8 | 10 | 9,19 |
| 5 | 2 | 4 | 26 | 9,62 |
| 6 | 5 | 4 | 26 | 9,50 |
| 7 | 2 | 8 | 26 | 9,81 |
| 8 | 5 | 8 | 26 | 9,19 |
| 9 | 3,5 | 6 | 18 | 9,57 |
| 10 | 3,5 | 6 | 18 | 9,61 |
| 11 | 3,5 | 6 | 18 | 9,41 |
| Farinha tratad | la com | ácido I | ático | 9,38 |
| Farinha sem t | | | | 9,71 |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.); t = tempo em horas

4.3 Experimento II - Planejamento fatorial completo 2²

4.3.1 Propriedade de expansão

Na tab. 10 são apresentados os volumes específicos de biscoitos elaborados com farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos tempos de reação de 5, 22 e 30h, incluindo as amostras controle.

Tabela 10 - Volume específico dos biscoitos da farinha de arroz Motti tratada com ácido

lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

| Tratamento - | Variáve | is reais | Volume | Volume específico (mL.g ⁻¹) | | | | |
|--|-----------|----------|--------|---|-------|--|--|--|
| | С | рН | 5h | 22 h | 30h | | | |
| 1 | 3 | 3 | 3,26 | 3,95 | 6,04 | | | |
| 2 | 7 | 3 | 3,69 | 3,79 | 6,84 | | | |
| 3 | 3 | 5 | 4,05 | 6,90 | 9,54 | | | |
| 4 | 7 | 5 | 4,72 | 4,62 | 7,22 | | | |
| 5 | 5 | 4 | 4,08 | 5,58 | 7,87 | | | |
| 6 | 5 | 4 | 4,01 | 5,13 | 7,76 | | | |
| 7 | 5 | 4 | 4,44 | 5,65 | 7,23 | | | |
| 8 | 2,18 | 4 | 6,37 | 6,86 | 9,97 | | | |
| 9 | 7,82 | 4 | 4,73 | 6,36 | 10,02 | | | |
| 10 | 5 | 2,59 | 2,90 | 3,63 | 3,95 | | | |
| 11 | 5 | 5,41 | 5,20 | 5,43 | 5,56 | | | |
| Farinha tratada | com ácido | | 3,58 | | | | | |
| Farinha sem trat | tamento | | | 2,93 | | | | |
| 2 - concentração (% NaHSO, farinha 1 h.c.) | | | | | | | | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.);

Verifica-se que com o aumento do tempo de reação houve um aumento no volume especifico dos biscoitos. Os melhores volumes foram obtidos em pH 4, e nas concentrações de 2,18 e, de 7,82% no tempo de 30h de reação com volumes específicos de 9,97 e 10,02mL.g⁻¹, respectivamente. Observa-se que somente a partir de 22h de reação ocorreu um aumento acentuado no volume específico dos biscoitos. Segundo Nunes (1999), volumes específicos acima de 10,0mL.g⁻¹ são considerados grandes para expansão de polvilho azedo.

Tavares (2005) submeteu farinha de arroz Motti à modificação ácida e oxidativa, com ácido lático e com peróxido de hidrogênio, conseguindo os melhores volumes

específicos dos biscoitos às 27h (15,80mL.g⁻¹), sendo este o maior tempo de reação testado.

Na Fig. 13 são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no volume específico dos biscoitos de farinha de arroz nos tempos de reação de 5, 22 e 30h e na tab.15 (Apêndice B), tab. 28 (Apêndice C) e tab. 41 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Verifica-se na Fig. 13 que a média dos valores de volume específico aumentou com o tempo de reação, a concentração teve efeito negativo significativo somente em 22h de reação, o pH teve efeito positivo em 5, 22 e 30h e a interação entre concentração e pH apresentou efeito negativo em 22 e 30h de reação.

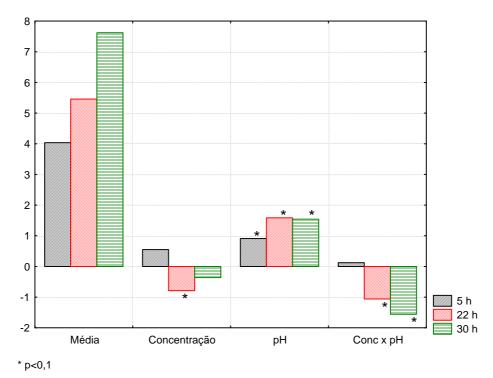


Figura 13 - Efeitos das variáveis no volume específico de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para volume específico para os tempos de 5, 22 e 30h está apresentada na tab. 16 (Apêndice B), tab. 29 (Apêndice C) na tab. 42 (Apêndice D), onde se verificou que os modelos matemáticos para 5 e 22h não foram preditivos.

No tempo de reação de 30h, o coeficiente de correlação foi 0,98 e o valor de F calculado (45,96) foi 15 vezes maior do que F tabelado (3,18) a 90% de confiança. Assim, o modelo matemático quadrático é adequado para descrever a superfície de resposta do volume específico em 30h.

O modelo matemático quadrático que descreve a superfície de resposta do volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com bissulfito de sódio por 30h é o seguinte:

$$Y_1 = 7,620 + 0,771x_2 + 1,204x_1^2 - 1,432x_2^2 - 0,780x_1x_2$$

Onde: x₁= concentração; x₂= pH; x₁x₂= concentração x pH

A Fig. 14 mostra a superfície de resposta e de contorno para o volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH em 30h de reação. Observa-se que existem duas regiões onde ocorreram os melhores volumes específicos, na faixa de pH entre 4 e 5,41 com concentração de 2.18 a 3% e também com pH em torno de 4 e concentração de 7 a 7,82%

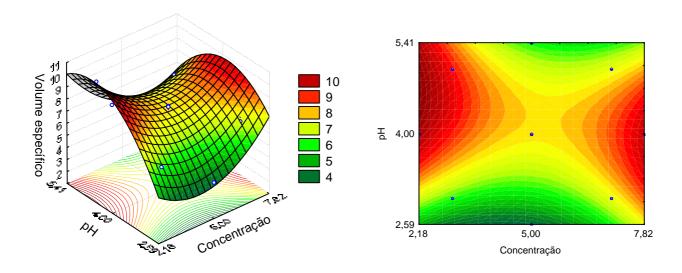


Figura 14 - Superfície de resposta e de contorno para o volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH em 30h de reação.

Como os melhores resultados para o volume específico ocorreram em 30h de reação, optou-se por apresentar somente a análise das respostas desse planejamento no texto, sendo que a análise estatística dos demais planejamentos (5, e 22h) encontrase na tab. 15 a 27 do Apêndice B e tab. 28 a 40 do Apêndice C.

4.3.2 Conteúdo de carbonila e carboxila

O conteúdo de carbonila e carboxila e o somatório dos mesmos, que representa o total de oxidação das farinhas de arroz, são mostrados na tab.11 e 12.

Tabela 11 - Conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) de farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

| Tratamento | Variáve | is reais | C | CO/100GU | | | COOH/100GU | | |
|--------------------------------|----------|----------|-------|----------|-------|-------|------------|-------|--|
| | С | рΗ | 5 h | 22 h | 30 h | 5 h | 22 h | 30 h | |
| 1 | 3 | 3 | 0,015 | 0,023 | 0,049 | 0,166 | 0,154 | 0,157 | |
| 2 | 7 | 3 | 0,009 | 0,011 | 0,032 | 0,163 | 0,162 | 0,164 | |
| 3 | 3 | 5 | 0,021 | 0,034 | 0,074 | 0,176 | 0,152 | 0,159 | |
| 4 | 7 | 5 | 0,072 | 0,077 | 0,083 | 0,152 | 0,157 | 0,162 | |
| 5 | 5 | 4 | 0,052 | 0,043 | 0,076 | 0,151 | 0,154 | 0,160 | |
| 6 | 5 | 4 | 0,059 | 0,043 | 0,073 | 0,147 | 0,156 | 0,161 | |
| 7 | 5 | 4 | 0,057 | 0,045 | 0,068 | 0,159 | 0,156 | 0,163 | |
| 8 | 2,18 | 4 | 0,039 | 0,049 | 0,083 | 0,153 | 0,139 | 0,128 | |
| 9 | 7,82 | 4 | 0,041 | 0,076 | 0,078 | 0,161 | 0,144 | 0,123 | |
| 10 | 5 | 2,59 | 0,044 | 0,054 | 0,027 | 0,162 | 0,180 | 0,184 | |
| 11 | 5 | 5,41 | 0,077 | 0,042 | 0,060 | 0,164 | 0,116 | 0,102 | |
| Farinha tratada ácido lático 0 | | | 0,011 | | | 0,054 | | | |
| Farinha sem t | ratament | 0 | | 0,049 | | | 0,096 | _ | |

C = concentração (% NaHSO₃ farinha 1 b.s.); GU = unidades de glicose

Tabela 12 - Somatório do conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) e relação entre carbonila e carboxia (CO:COOH) da farinha de arroz Motti modificada.

| Tratamento | Variáve | is reais | С | CO + COOH | | | CO:COOH | | |
|------------------------------|---------|----------|-------|-----------|-------|-------|---------|-------|--|
| | С | рН | 5 h | 22 h | 30 h | 5 h | 22 h | 30 h | |
| 1 | 3 | 3 | 0,181 | 0,177 | 0,206 | 9:91 | 13:87 | 24:76 | |
| 2 | 7 | 3 | 0,173 | 0,173 | 0,196 | 5:95 | 6:94 | 16:84 | |
| 3 | 3 | 5 | 0,197 | 0,186 | 0,233 | 10:90 | 18:82 | 32:68 | |
| 4 | 7 | 5 | 0,224 | 0,234 | 0,245 | 32:68 | 33:67 | 34:66 | |
| 5 | 5 | 4 | 0,203 | 0,197 | 0,237 | 26:74 | 22:78 | 32:68 | |
| 6 | 5 | 4 | 0,205 | 0,199 | 0,234 | 29:71 | 22:78 | 31:69 | |
| 7 | 5 | 4 | 0,216 | 0,201 | 0,231 | 26:74 | 22:78 | 29:71 | |
| 8 | 2,18 | 4 | 0,193 | 0,188 | 0,211 | 20:80 | 26:74 | 39:61 | |
| 9 | 7,82 | 4 | 0,202 | 0,22 | 0,201 | 20:80 | 34:66 | 39:61 | |
| 10 | 5 | 2,59 | 0,207 | 0,233 | 0,211 | 21:79 | 23:77 | 13:87 | |
| 11 | 5 | 5,41 | 0,241 | 0,158 | 0,162 | 32:68 | 27:73 | 37:63 | |
| Farinha tratada ácido lático | | | | 0,065 | | | 16:84 | | |
| Farinha sem tr | | | | 0,145 | | | 53:47 | | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.)

4.3.2.1 Conteúdo de carbonila

Na Fig. 15, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila nos diferentes tempos de reação e na tab.17 (Apêndice B), tab. 30 (Apêndice C) e tab. 43 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 15 verifica-se que a concentração teve efeito positivo em 5 e 22h de reação, o pH e a interação entre concentração e pH tiveram efeito positivo em 5, 22 e 30h de reação.

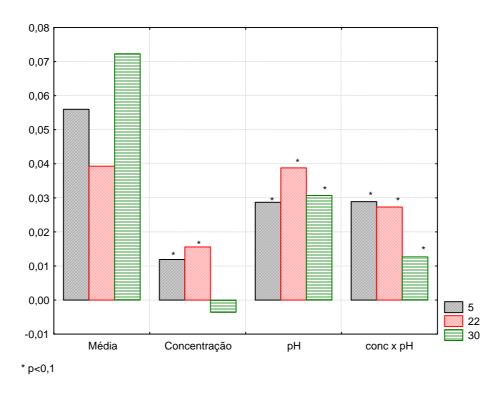


Figura 15 - Efeitos das variáveis no conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para o conteúdo de carbonila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio no tempo de 30h está apresentada na tab. 44 do Apêndice D. O coeficiente de correlação foi 0,97 e o valor de F calculado (34,54) foi maior do F tabelado (3,07) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático quadrático determinado é adequado para descrever a superfície de resposta do conteúdo de carbonila em 30h de reação.

O modelo matemático quadrático que descreve a superfície de resposta do conteúdo de carbonila em 30h de reação é o seguinte:

$$Y_2 = 0.0723 + 0.0154x_2 - 0.0151x_1^2 + 0.064x_1x_2$$

Onde: x₁= concentração; x₂= pH; x₁x₂= concentração x pH

A Fig. 16 mostra a superfície de resposta para o conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH, no tempo de reação de 30h. Verifica-se que foi em pH na faixa de 4 a 5,41 onde ocorreram os maiores valores de carbonila, independente da concentração.

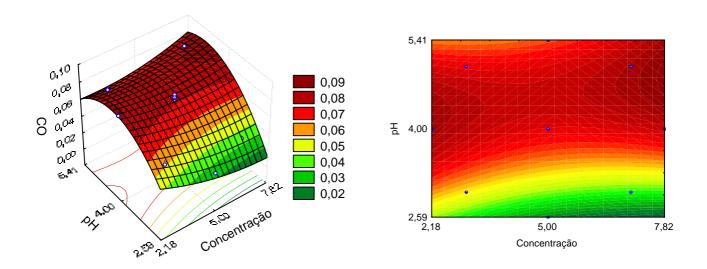


Figura 16 - Superfície de resposta para o conteúdo de carbonila (CO) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH no tempo de reação de 30h.

4.3.2.2 Conteúdo de carboxila

Na Fig. 17, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila nos diferentes tempos de reação e na tab.19 (Apêndice B), tab. 32 (Apêndice C) e tab. 45 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 17 verifica-se que a concentração teve efeito positivo em 22 e 30h de reação e o pH teve efeito negativo em 22h de reação.

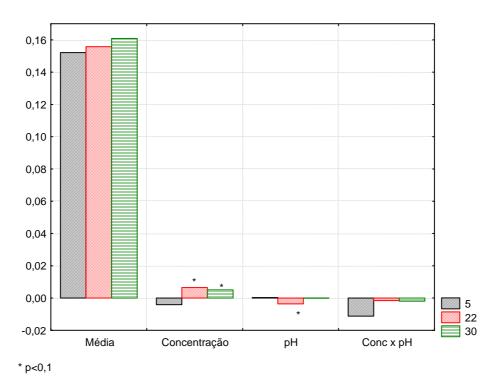


Figura 17 - Efeitos das variáveis no conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para o conteúdo de carboxila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio no tempo de 30h é apresentada na tab. 46 do Apêndice D. O coeficiente de correlação foi 0,86 e o valor de F calculado (13,00) foi maior do F tabelado (4,06) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático linear determinado descreve a superfície de resposta do conteúdo de carboxila em função da concentração, em 30h de reação.

O modelo matemático linear que descreve a superfície de resposta do conteúdo de carboxila em 30h de reação é o seguinte:

$$Y_3 = 0.1609 + 0.0025x_1$$

Onde: x₁= concentração

A Fig. 18 mostra a superfície de resposta para o conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático bissulfito de sódio em função da concentração e pH no tempo de reação de 30h. Observa-se que os maiores valores de carboxila

ocorreram na faixa de pH de 3 a 4 e concentração de bissulfito de sódio em torno de 7%.

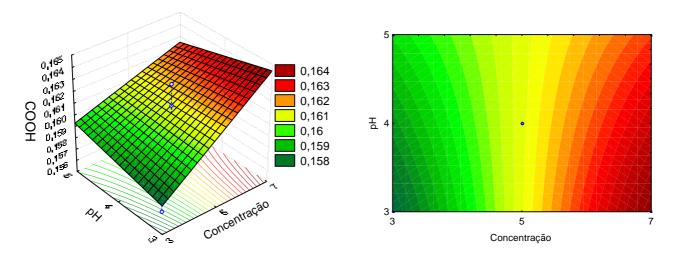


Figura 18 - Superfície de resposta para o conteúdo de carboxila (COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio em função da concentração e pH no tempo de reação de 30h.

4.3.2.3 Somatório do conteúdo de Carbonila e Carboxila

Na Fig. 19, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila nos diferentes tempos de reação e na tab. 20 (Apêndice B), tab. 34 (Apêndice C) e tab. 47 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 19 verifica-se que a concentração teve efeito positivo somente em 22h de reação, o pH teve efeito positivo em 5, 22 e 30h de reação e a interação entre concentração e pH teve efeito positivo em 22 e 30h de reação. Houve um aumento da média do somatório de carbonila e carboxila em 30h de reação, o que comprova a influência dessa sobre o volume específico dos biscoitos. No entanto, as carbonilas devem estar entre 30 e 40% e as carboxilas entre 60 e 70% para que se obtenha o máximo de expansão (tab. 12).

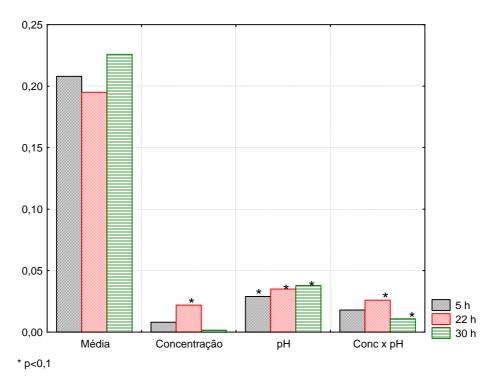


Figura 19 - Efeitos das variáveis no somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para ao somatório do conteúdo de carbonila e carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio no tempo de 30h é mostrada na tab. 48 do Apêndice D.

O coeficiente de correlação foi 0,90 e o valor de F calculado (8,67) foi pouco maior do que F tabelado (4,32) a 90% de confiança. Assim, o modelo matemático linear não é adequado para descrever a superfície de resposta do somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 30h de reação.

4.3.3 Características viscoamilográficas

4.3.3.1. Viscosidade máxima:

Na tab. 13 é apresentada a viscosidade máxima das farinhas de arroz tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos tempos de 5, 22 e 30h. Verifica-se que em todos os tratamentos a viscosidade máxima das farinhas foi maior que a da farinha

Motti sem tratamento, indicando um maior intumescimento dos grânulos de amido da farinha de arroz.

Tabela 13 - Viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e

bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

| Trotomonto | Variáve | is reais | Viscosidade máxima (RVU) | | | |
|-----------------|-----------|-----------|--------------------------|--|--------|--|
| Tratamento - | С | рН | 5 h | 22 h 329,42 323,92 302,34 261,30 312,88 284,46 290,00 315,67 270,96 290,17 301,00 284,38 | 30 h | |
| 1 | 3 | 3 | 329,05 | 329,42 | 354,21 | |
| 2 | 7 | 3 | 295,13 | 323,92 | 354,38 | |
| 3 | 3 | 5 | 294,46 | 302,34 | 298,21 | |
| 4 | 7 | 5 | 258,29 | 261,30 | 241,58 | |
| 5 | 5 | 4 | 318,75 | 312,88 | 298,33 | |
| 6 | 5 | 4 | 305,25 | 284,46 | 300,83 | |
| 7 | 5 | 4 | 309,53 | 290,00 | 357,92 | |
| 8 | 2,18 | 4 | 362,79 | 315,67 | 384,54 | |
| 9 | 7,82 | 4 | 269,67 | 270,96 | 266,88 | |
| 10 | 5 | 2,59 | 325,71 | 290,17 | 251,92 | |
| 11 | 5 | 5,41 | 384,00 | 301,00 | 294,25 | |
| Farinha tratada | a com áci | do lático | | 284,38 | | |
| Farinha sem tr | atamento |) | | 209,54 | | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.)

A Fig. 20 mostra graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade máxima nos diferentes tempos de reação e na tab.22 (Apêndice B), tab. 36 (Apêndice C) e tab. 49 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades

Na Fig. 20 verifica-se que a concentração teve efeito negativo significativo somente em 5h de reação, o pH teve efeito negativo em 5 e 22h e a interação entre concentração e pH não apresentou efeito significativo na viscosidade máxima.

A análise estatística (p<0,1) mostrou que, no tempo de reação de 30h, os efeitos das variáveis estudadas e a interação entre elas não foram significativos a 90% de confiança.

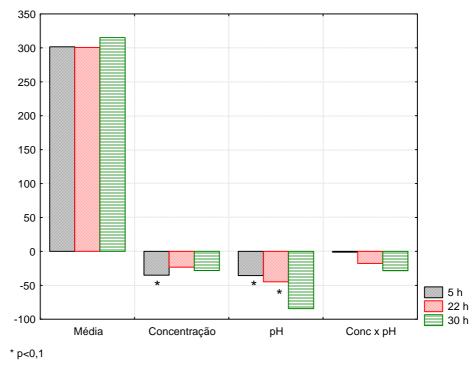


Figura 20 - Efeitos das variáveis na viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

4.3.3.2. Viscosidade mínima:

A tab. 14 mostra a viscosidade mínima das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio.

Tabela 14 - Viscosidade mínima das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento | Variáve | is reais | Viscosidade mínima (RVU) | | | |
|------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|--------|--------|--|
| rratamento | С | рН | 5 h | 22 h | 30 h | |
| 1 | 3 | 3 | 113,42 | 102,25 | 102,59 | |
| 2 | 7 | 3 | 62,42 | 104,50 | 101,21 | |
| 3 | 3 | 5 | 110,38 | 112,38 | 113,42 | |
| 4 | 7 | 5 | 100,88 | 107,96 | 92,71 | |
| 5 | 5 | 4 | 109,36 | 110,21 | 113,58 | |
| 6 | 5 | 4 | 101,33 | 106,59 | 109,17 | |
| 7 | 5 | 4 | 85,14 | 100,21 | 108,33 | |
| 8 | 2,18 | 4 | 112,33 | 109,83 | 111,13 | |
| 9 | 7,82 | 4 | 107,88 | 92,59 | 89,00 | |
| 10 | 5 | 2,59 | 83,04 | 68,67 | 56,08 | |
| 11 | 5 | 5,41 | 84,63 | 114,21 | 105,33 | |
| Farinha tratad | a com áci | do lático | 125,46 | | | |
| Farinha sem tı | atamento |) | | 91,75 | | |
| C - concentração | (% NaHSO _a f | arinha ⁻¹ h e \ | | | | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.)

Na Fig. 21, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade mínima nos diferentes tempos de reação e na tab.24 (Apêndice B), tab. 38 (Apêndice C) e tab. 50 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 21 verifica-se que a concentração teve efeito negativo significativo somente em 30h de reação, o pH não teve efeito e a interação entre concentração e pH apresentou efeito negativo somente em 30h de reação.

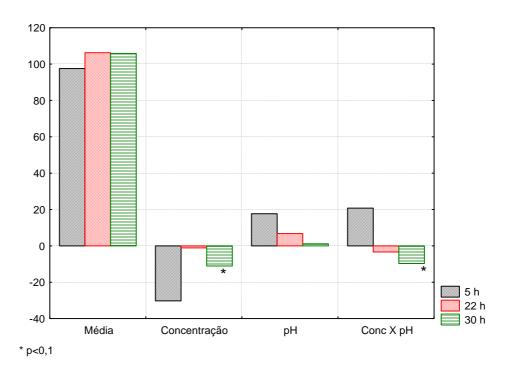


Figura 21 - Efeitos das variáveis na viscosidade mínima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para a viscosidade mínima de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio no tempo de 30h está apresentada na tab. 51 do Apêndice D.

O coeficiente de correlação foi 0,81 e o valor de F calculado (3,05) foi menor do que F tabelado (3,18) a 90% de confiança. Assim, o modelo matemático não é adequado para descrever a superfície de resposta da viscosidade mínima.

4.3.3.3. Viscosidade final:

Na tab 15 é apresentada a viscosidade final das farinhas de arroz Motti modificadas por bissulfito de sódio.

Tabela 15 - Viscosidade final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| Tratamento - | Variáve | is reais | Viscosidade final (RVU) | | | |
|----------------------------------|---------|----------|-------------------------|--------|--------|--|
| | С | рН | 5 h | 22 h | 30 h | |
| 1 | 3 | 3 | 144,33 | 134,00 | 124,75 | |
| 2 | 7 | 3 | 143,17 | 137,33 | 120,67 | |
| 3 | 3 | 5 | 140,46 | 141,13 | 124,21 | |
| 4 | 7 | 5 | 126,59 | 132,42 | 106,46 | |
| 5 | 5 | 4 | 134,92 | 140,59 | 132,83 | |
| 6 | 5 | 4 | 122,08 | 133,46 | 122,17 | |
| 7 | 5 | 4 | 102,75 | 118,88 | 128,75 | |
| 8 | 2,18 | 4 | 136,71 | 129,67 | 128,50 | |
| 9 | 7,82 | 4 | 134,38 | 106,42 | 96,92 | |
| 10 | 5 | 2,59 | 103,30 | 89,04 | 67,75 | |
| 11 | 5 | 5,41 | 103,46 | 148,63 | 128,09 | |
| Farinha tratada com ácido lático | | | | 160,00 | | |
| Farinha sem tratamento | | | | 111,34 | | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.)

Na Fig. 22 são apresentados graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade final nos diferentes tempos de reação e na tab.25 (Apêndice B), tab. 39 (Apêndice C) e tab. 52 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 22 verifica-se que a concentração teve efeito negativo somente em 30h de reação, o pH teve efeito positivo em 30h de reação e a interação entre concentração e pH não apresentou efeito significativo.

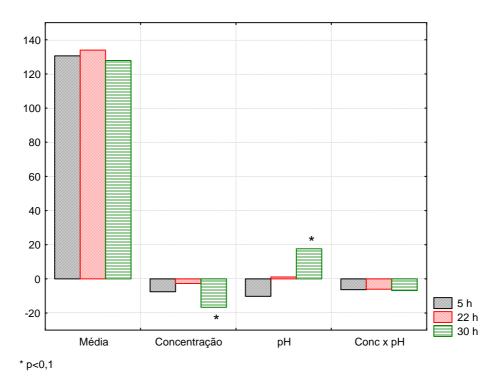


Figura 22 - Efeitos das variáveis na viscosidade final da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise de variância para a viscosidade final de pasta da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio no tempo de 30h é apresentada na tab. 53 do Apêndice D.

O coeficiente de correlação foi 0,70 e o valor de F calculado (2,25) foi menor do que F tabelado (3,07) a 90% de confiança. Logo, o modelo matemático não é adequado para descrever a superfície de resposta da viscosidade final.

O comportamento viscoamilográfico das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio podem ser visualizados na Fig. 23. Observou-se que em todos os tratamentos houve um aumento da viscosidade máxima em relação à farinha de arroz Motti sem tratamento.

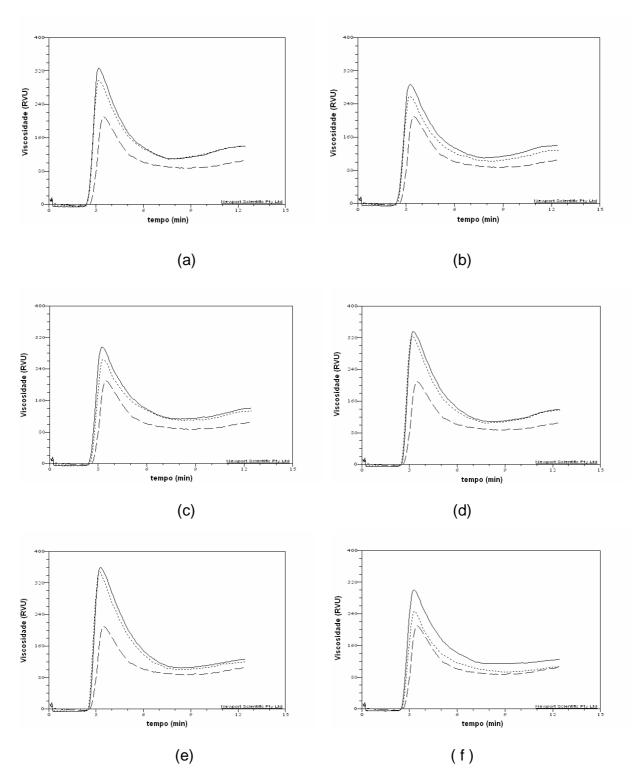


Figura 23 - Curvas de viscosidade da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio (a) pH 3 e 5h de reação, (b) pH 5 e 5h de reação (c) pH 3 e 22h de reação, (d) pH 5 e 22h de reação, (e) pH 3 e 30h de reação (f) pH 5 e 30h de reação. 3%(-); 7% (--), farinha sem tratamento (--)

4.3.4 Teor de amilose

Os teores de amilose das farinhas tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação são mostrados na tab. 16.

Tabela 16 - Teor de amilose de farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação

| Tratamento - | Variáve | is reais | Amilose (%) | | |
|------------------------------|----------|----------|-------------|-------|-------|
| | С | рН | 5 h | 22 h | 30 h |
| 1 | 3 | 3 | 9,36 | 9,83 | 9,84 |
| 2 | 7 | 3 | 9,30 | 10,50 | 10,63 |
| 3 | 3 | 5 | 10,80 | 10,25 | 10,36 |
| 4 | 7 | 5 | 9,98 | 9,37 | 10,66 |
| 5 | 5 | 4 | 9,93 | 9,81 | 10,84 |
| 6 | 5 | 4 | 9,97 | 9,46 | 10,85 |
| 7 | 5 | 4 | 9,91 | 9,07 | 10,32 |
| 8 | 2,18 | 4 | 10,52 | 10,84 | 9,80 |
| 9 | 7,82 | 4 | 10,03 | 10,17 | 9,98 |
| 10 | 5 | 2,59 | 9,42 | 9,10 | 9,13 |
| 11 | 5 | 5,41 | 8,42 | 9,21 | 9,20 |
| Farinha tratada ácido lático | | | | 9,38 | |
| Farinha se | m tratam | ento | | 9,71 | |

C = concentração (% NaHSO₃.farinha⁻¹ b.s.)

Na Fig. 24, são apresentados graficamente os efeitos das variáveis na viscosidade final nos diferentes tempos de reação e na tab.27 (Apêndice B), tab. 40 (Apêndice C) e tab. 54 (Apêndice D) estão apresentados os respectivos efeitos numéricos e suas probabilidades.

Na Fig. 24 verifica-se que a concentração teve efeito negativo, o pH teve efeito positivo e a interação entre concentração e pH apresentou efeito negativo em 5h de reação.

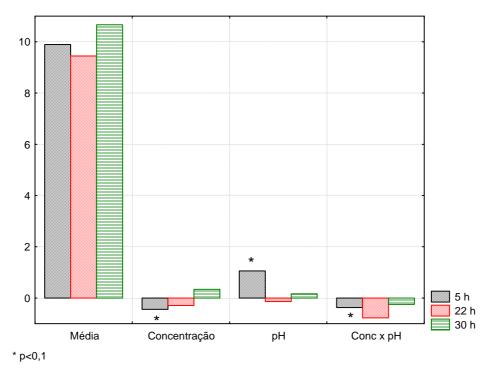


Figura 24 - Efeitos das variáveis no teor de amilose da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio nos diferentes tempos de reação.

A análise estatística (p<0,1) mostrou que, no tempo de reação de 30h, não houve efeito significativo das variáveis estudadas no teor de amilose das farinhas de arroz Motti tratadas com ácido lático e bissulfito de sódio.

5 CONCLUSÕES

A concentração de bissulfito de sódio, o pH e o tempo de reação interferem no desenvolvimento da propriedade de expansão da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático, sendo que na melhor faixa de pH a concentração não teve influência, apresentando os melhores resultados em pH 4 e tempo de reação superior a 22 horas.

Para expressão do maior volume específico da farinha de arroz tratada com ácido lático e bissulfito de sódio, mais importante do que o somatório de grupos carbonilas e carboxilas formados é a proporção entre os mesmos, onde as carbonilas devem estar entre 30 e 40% e as carboxilas entre 60 e 70%.

A modificação química com ácido lático e bissulfito de sódio afetou a viscosidade máxima da farinha de arroz Motti, mas não teve influência na viscosidade mínima, viscosidade final e o teor de amilose da farinha de arroz Motti.

6 REFERÊNCIAS

AACC – American Association of Cereal Chemists. **Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists.** 9^a ed. São Paulo, v. 1e 2; 1995

ADEBOWALE, K.O.; LAWAL, O.S. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. **Carbohydrate Polymers,** 60, 331–341, 2005.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 12^a ed. Washington, D.C., 1994

BARATA, T.S. Caracterização do consumo de arroz no Brasil: Um estudo na região metropolitana de Porto Alegre. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Centro de Estudos e Pesquisas em Agronegócios, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v. 49, n. 4, p 31-127, 1997.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents, **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n.1, p. 60-78, 1991.

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

CEREDA, M.P. **Alguns aspectos sobre fermentação da fécula de mandioca.** 1973. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas. Universidade do Estado de São Paulo.

CEREDA, M.P. Padronização para ensaios de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I. Formulação e preparo de biscoito. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas,v.17, n.3, p287-295, 1983

CEREDA, M.P. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Volume 1 - Propriedades Gerais do Amido. Fundação Cargill - São Paulo, 2002 CEREDA, M.P., VILPOUX, O., DEMIATE, I.M. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Volume 3 - Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. Fundação Cargill - São Paulo, 2003

CHATAKANONDA, P.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. **Cereal Chemistry**, v.77, n.3, p. 315-319, 2000.

- CIACCO, C..F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização.** São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152p.
- DELCOUR, J. A.; VANDEPUTTE, G. E.; VERMEYLEN, R.; GEEROMS, J. Rice Starches. I. Structural aspects provide insight into cristallinity characteristics and gelatinization behaviour of granular starch. **Journal of Cereal Science**, v.3, p 43 52. 2003.
- DEMIATE, I.M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers.** v.42,n° 2, 2000.
- DIAS, A. R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. 2001. 149p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas., Campinas.
- DONALD, A. M.; JENKINS, P. J. The influence of amylose on starch granule structure. **International Journal of Biological Macromolecules,** v.17, n.6, p 315-321. 1995
- EL-DASH, A. A.; NABESHIMA, E. H. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 107-120, jan./jun. 2004.
- ELIAS, M.C. **Tempo de espera para secagem e qualidade de arroz para semente e indústria,** 1998. 132p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas.
- FRANCO, C. M. L; TAKIZAWA, F. F.; SILVA, G. O.; Ivo Mottin DEMIATE, I. M.; LEONEL, M.; PEDROSO, R. A.; SARMENTO, S. B. S. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas, v. 26(1) p. 188-197, jan.-mar. 2006
- GALLAGHER, E.; GORMLEY, T.R.; ARENDT, E.K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Food Science and Technology,** 15, 143-152, 2004.
- GARCIA, A.C.B; LEONEL, M.; REIS, M.M. Caracterização Físico-Química e Microscópica de Amidos de Batata-Doce, Biri, Mandioca e Taioba e Propriedades de Expansão após Modificação Fotoquímica. **Brazilian Journal of Food Technol.,** v.7, n.2, p.129-137, jul./dez., 2004
- GARCIA, A.C.B; LEONEL, M. Efeito da concentração de ácido lático sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 29, n. 3, p. 629-634, maio/jun., 2005

HSIEH, F., HUFF, H.E., LUE, S. Twin-screw extrusion of sugar beet fiberand corn meal. **Lebensmittel Wissenschaft uns Tecnologie**, London, v.24, n.6, p.495-500,1991

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, 45, 253-267. 2001

HOSENEY, R.C. **Principios de Ciencia y Tecnología de los Cereales.** Zaragoza: ACRIBIA, 1991. 321p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz:** Métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 2ª ed. São Paulo, 1976. 99p.

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz. Disponível em http://www.irga.rs.gov.br acesso em Janeiro de 2007.

JANE, J.; CHEN, I.I.; LEE, L.F.; McPHERSON, A.E.; SONG, K.S; RADOSAVLJEVIC, M. KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v.76, n.5, p.629-637, 1999.

KUAKPETOON, D., WANG, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch**, 53, 211–218, 2001.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M.P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce – um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

LUI, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. **Starch**, v.51, n.7, p.249-252, 1999.

LUNDUBWONG, N.; SEIB, P.A. Rice isolation by alcaline protease digestion of wet-millet rice flour. **Journal of Cereal Science**, v.31, p.63-74, 2000.

MACHADO, S.S.; ZIGLIO, A.C. Química Industrial e Inorgânica: Cloreto de Sódio e outros compostos de sódio (2006). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. Disponível em http://qaonline.iqsc.usp.br/ acesso em Fevereiro de 2007.

MARTINEZ, C. Y; CUEVAS, F. Evaluacion de la calidad culinária y molinera del arroz. **Cali: CIAT,** 1989, 75p.

MATSUGUMA, L. S. Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. Ponta Grossa, 2006.112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa.

MOHAN, B.H., GOPAL, A., MALLESHI, N.G., THARANATHAN, R.N. Characteristics of native and enzimatically hydrolyzes *ragi* (*Eleusine coracana*) and rice (*Oryza sativa*). **Carbohydrate Polymers**, 59, 43-50, 2005.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectin fractions. **Journal of Cereal Science**, v. 27, n.2, p. 157-166, 1998.

NEWPORT SCIENTIFIC. Operation manual for series 3: Rapid visco analyzer using Termocline for Windows. Warriewood, june, 1995. 92p. (catálogo).

NUNES, O. L. G. S. Avaliação de parâmetros relacionados à expansão de fécula de mandioca ácido-modificada e irradiada com ultravioleta. 1999. 87 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

OGUNSANWO, B.M.; ADEBOWALE, K.O.; BARBA, L.L.; ILO, N.S.; LAWAL, O.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 35, 71–79, 2005.

ORMENESE, R.C.S.C; CHANG, Y.K. Massas alimentícias de arroz: uma revisão, **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – CEPPA**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 175-190, jul./dez. 2002.

PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSSEL, P., AUTIO, K. POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.43, p.19-23, 1995

PATERSON, L.; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R.; BLANSHARD, M.V. Sulphite and oxidative-reductive depolymerization reactions. **Food Chemistry**, vol 60, n° 2, 143-147, 1995.

PATERSON, L.; MITCHELL, J.R.; HILL, S.E.; BLANSHARD, M.V. Evidence for sulfite induced oxidative reductive depolymerisation of starch polysaccharides. **Carbohydrate Research**, 292, 143-151, 1996.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de experimentos.** 1ª edição. Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

SILVA, F.L. Análise competitiva do segmento de produção de arroz irrigado da cadeia agroindustrial do arroz no Rio Grande do Sul. 2004. 101f. Trabalho de conclusão de curso (MBA em Gestão da Informação no Agronegócio) — Universidade Federal de Juiz de Fora.

- SINGH, J.; KAUR, L.; McCARTHY, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications A review. **Food Hydrocolloids**, 21, 1-22, 2007.
- SINGH, N.; SODHI, N.S. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. **Journal of Food Engineering,** 70, 117–127, 2005.
- SINGH, V.; ALI, S.Z. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. **Carbohydrate polymers**, 41, 191–195, 2000.
- SMITH, R.J. Caracterization and Analysis of starchs: In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F.(Eds.) Starch:chemistry, technology, New York: Academic Press, p.620-625, 1967.
- SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, 42, 413–417, 1985.
- TAKIZAWA, F.F., SILVA, G.O., KONKEL, F.E., DEMIATE, I.M. Caracterization of Tropical Starches Modified with Potassium Permanganate and Lactic Acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 47, 921-931, 2004.
- TAVARES, A.C.K. Modificações ácida e oxidativa da farinha de arroz no desenvolvimento da propriedade de expansão. Pelotas, 2005. 64f.Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas.
- VALLÈS-PÀMIES, B; BARCLAY, F; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R.; PATERSON, L.A.; BLANSHARD, M.V. The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, 34, 31-38, 1997.
- WANG, Y.-J. e WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, 52, 207-217, 2003.
- WANG, Y.-J. e WANG, L. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, 39, 291-296, 2004
- WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton, CRC Press, 277 p., 1986.
- YEH, AN-I; YEH, SU-LAN. Some characteristics of hydroxypropylated and crosslinked rice starch. **Cereal Chemistry**, v. 70, n.5, p.596-601, 1993.

APÊNDICE A – Análise estatística do planejamento fatorial completo 2³

Tabela 1- Efeitos estimados para volume específico de biscoitos de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 5,171 | 0,051 | 100,899 | 0,0001 |
| Conc (L) | 0,337 | 0,120 | 2,807 | 0,1069 |
| pH (L) | -1,812 | 0,120 | -15,078 | 0,0044 |
| tempo (L) | 0,832 | 0,120 | 6,925 | 0,0202 |
| Conc x pH | -1,427 | 0,120 | -11,875 | 0,0070 |
| Conc x tempo | -0,112 | 0,120 | -0,935 | 0,4481 |
| pH x tempo | 0,277 | 0,120 | 2,308 | 0,1473 |

Tabela 2 - ANOVA para volume específico de biscoitos de farinha de arroz tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|---------|----|--------|--------|-------|
| Regressão | 12,2598 | 4 | 3,0649 | 2,61 | 3,18 |
| Resíduos | 7,0490 | 6 | 1,1748 | | |
| Falta de ajuste | 6,9912 | 4 | | | |
| Puro Erro | 0,0578 | 2 | | | |
| Total SS | 19,3088 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.63$ | | | | | |

Tabela 3 - Efeitos estimados para o conteúdo de carbonila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,1085 | 0,0030 | 36,3664 | 0,0008 |
| Conc (L) | 0,0059 | 0,0028 | 2,1173 | 0,1684 |
| pH (L) | -0,0195 | 0,0028 | -6,9736 | 0,0199 |
| tempo (L) | -0,0158 | 0,0028 | -5,6306 | 0,0301 |
| Conc x pH | -0,0170 | 0,0037 | -4,6468 | 0,0433 |
| Conc x tempo | 0,0002 | 0,0037 | 0,0672 | 0,9525 |
| pH x tempo | 0,0111 | 0,0037 | 3,0280 | 0,0940 |

Tabela 4 - ANOVA para o conteúdo de carbonila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|---------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,01143 | 7 | 0,00163 | 8,58 | 2,51 |
| Resíduos | 0,00172 | 9 | 0,00019 | | |
| Falta de ajuste | 0,00167 | 7 | | | |
| Puro Erro | 0,00005 | 2 | | | |
| Total SS | 0,01315 | 16 | | | |

Tabela 5 - Efeitos estimados para o conteúdo de carboxila de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|----------|--------|
| Média | 0,0930 | 0,0014 | 68,4972 | 0,0002 |
| Conc (L) | -0,0398 | 0,0032 | -12,5094 | 0,0063 |
| pH (L) | -0,0862 | 0,0032 | -27,0775 | 0,0014 |
| tempo (L) | 0,0360 | 0,0032 | 11,3109 | 0,0077 |
| Conc x pH | -0,0082 | 0,0032 | -2,5853 | 0,1227 |
| Conc x tempo | -0,0338 | 0,0032 | -10,6358 | 0,0087 |
| pH x tempo | 0,0142 | 0,0032 | 4,4649 | 0,0467 |

Tabela 6 - ANOVA para o conteúdo de carboxila da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|---------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,02331 | 5 | 0,00466 | 29,12 | 3,45 |
| Resíduos | 0,00078 | 5 | 0,00016 | | |
| Falta de ajuste | 0,00074 | 3 | | | |
| Puro Erro | 0,00004 | 2 | | | |
| Total SS | 0,02409 | 10 | | | |
| D2 0.07 | | | | | |

Tabela 7 - Efeitos estimados para o somatório de carbonila e carboxila (CO+COOH) de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,204 | 0,004 | 55,074 | 0,0003 |
| Conc (L) | -0,012 | 0,003 | -3,523 | 0,0720 |
| pH (L) | -0,105 | 0,003 | -30,031 | 0,0011 |
| tempo (L) | 0,010 | 0,003 | 2,965 | 0,0974 |
| Conc x pH | -0,025 | 0,005 | -5,539 | 0,0311 |
| Conc x tempo | -0,034 | 0,005 | -7,376 | 0,0179 |
| pH x tempo | 0,025 | 0,005 | 5,552 | 0,0309 |

Tabela 8 - ANOVA para o somatório de carbonila e carboxila (CO+COOH) da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|---------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,05656 | 8 | 0,00707 | 16,07 | 2,59 |
| Resíduos | 0,00350 | 8 | 0,00044 | | |
| Falta de ajuste | 0,00341 | 6 | | | |
| Puro Erro | 0,00008 | 2 | | | |
| Total SS | 0,06006 | 16 | | | |

Tabela 9 - Efeitos estimados para viscosidade máxima de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio._____

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 302,292 | 1,847 | 163,688 | 0,0000 |
| Conc (L) | -55,081 | 4,331 | -12,718 | 0,0061 |
| pH (L) | -91,209 | 4,331 | -21,059 | 0,0022 |
| tempo (L) | 30,271 | 4,331 | 6,989 | 0,0199 |
| Conc x pH | 45,666 | 4,331 | 10,544 | 0,0089 |
| Conc x tempo | -12,769 | 4,331 | -2,948 | 0,0984 |
| pH x tempo | -32,476 | 4,331 | -7,499 | 0,0173 |

Tabela 10 - ANOVA para viscosidade máxima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 31144,97 | 6 | 5190,828 | 207,51 | 3,40 |
| Resíduos | 100,06 | 4 | 25,015 | | |
| Grau de ajuste | 25,03 | 2 | | | |
| Puro Erro | 75,03 | 2 | | | |
| Total SS | 31245,03 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.98$ | | | | | |

Tabela 11 - Efeitos estimados para viscosidade mínima de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 117,275 | 1,249 | 93,912 | 0,0001 |
| Conc (L) | -5,187 | 1,174 | -4,420 | 0,0476 |
| pH (L) | 0,869 | 1,174 | 0,741 | 0,5360 |
| tempo (L) | -3,881 | 1,174 | -3,307 | 0,0806 |
| Conc x pH | -0,071 | 1,533 | -0,046 | 0,9671 |
| Conc x tempo | -5,406 | 1,533 | -3,527 | 0,0718 |
| pH x tempo | -6,094 | 1,533 | -3,976 | 0,0578 |

Tabela 12 - ANOVA para viscosidade mínima da farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 2007,385 | 6 | 334,564 | 4,61 | 2,46 |
| Resíduos | 726,0465 | 10 | 72,605 | | |
| Falta de ajuste | 716,650 | 8 | | | |
| Puro Erro | 9,396 | 2 | | | |
| Total SS | 2733,432 | 16 | | | |
| $R^2 = 0.74$ | | | | | |

Tabela 13 - Efeitos estimados para viscosidade final de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 149,305 | 3,351 | 44,556 | 0,0005 |
| Conc (L) | -6,080 | 3,149 | -1,931 | 0,1933 |
| pH (L) | 1,067 | 3,149 | 0,339 | 0,7671 |
| tempo (L) | -7,935 | 3,149 | -2,520 | 0,1280 |
| Conc x pH | -1,459 | 4,113 | -0,355 | 0,7567 |
| Conc x tempo | -4,564 | 4,113 | -1,110 | 0,3827 |
| pH x tempo | -2,771 | 4,113 | -0,674 | 0,5699 |

Tabela 14 - Efeitos estimados para o teor de amilose de farinha de arroz Motti tratada com ácido lático e bissulfito de sódio.

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|--------------|---------|-------------|--------|---------|
| Média | 9,5099 | 0,0609 | 156,05 | 0,00004 |
| Conc (L) | 0,0044 | 0,0573 | 0,08 | 0,9460 |
| pH (L) | 0,0474 | 0,0573 | 0,83 | 0,4949 |
| tempo (L) | 0,0169 | 0,0573 | 0,30 | 0,7953 |
| Conc x pH | -0,1591 | 0,0748 | -2,13 | 0,1672 |
| Conc x tempo | -0,1622 | 0,0748 | -2,17 | 0,1624 |
| pH x tempo | 0,1399 | 0,0748 | 1,87 | 0,2022 |

APÊNDICE B - Análise estatística do planejamento fatorial completo 2º para 5 horas de reação

Tabela 15 - Efeitos estimados para volume específico em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 4,036 | 0,087 | 46,278 | 0,0005 |
| Conc (L) | 0,550 | 0,231 | 2,384 | 0,1400 |
| pH (L) | 0,910 | 0,231 | 3,944 | 0,0587 |
| Conc x pH | 0,120 | 0,231 | 0,520 | 0,6548 |

Tabela 16 - ANOVA para volume específico em 5 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|-------|----|-------|--------|-------|
| Regressão | 0,828 | 1 | 0,828 | 7,81 | 4,06 |
| Resíduos | 0,528 | 5 | 0,106 | | |
| Falta de ajuste | 0,421 | 3 | | | |
| Puro Erro | 0,106 | 2 | | | |
| Total SS | 1,356 | 6 | | | |
| $R^2 = 0.61$ | | | | | |

Tabela 17 - Efeitos estimados para o conteúdo de carbonila em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,0560 | 0,0020 | 28,1563 | 0,0013 |
| Conc (L) | 0,0119 | 0,0024 | 4,9023 | 0,0392 |
| pH (L) | 0,0287 | 0,0024 | 11,7620 | 0,0072 |
| Conc x pH | 0,0289 | 0,0034 | 8,3819 | 0,0139 |

Tabela 18 - ANOVA para o conteúdo de carbonila em 5 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,00369 | 4 | 0,00092 | 4,48 | 3,18 |
| Resíduos | 0,00124 | 6 | 0,00021 | | |
| Falta de ajuste | 0,001212 | 4 | | | |
| Puro Erro | 0,000024 | 2 | | | |
| Total SS | 0,004922 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.75$ | | | | | |

Tabela 19 - Efeitos estimados para o conteúdo de carboxila em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,1521 | 0,0036 | 42,3956 | 0,0006 |
| Conc (L) | -0,0041 | 0,0044 | -0,9285 | 0,4512 |
| Conc (Q) | 0,0069 | 0,0053 | 1,3145 | 0,3192 |
| pH (L) | 0,0003 | 0,0044 | 0,0749 | 0,9471 |
| pH (Q) | 0,0135 | 0,0053 | 2,5674 | 0,1241 |
| Conc x pH | -0,0112 | 0,0062 | -1,7980 | 0,2140 |

Tabela 20 - Efeitos estimados para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 0,208 | 0,004 | 52,461 | 0,0004 |
| Conc (L) | 0,008 | 0,005 | 1,617 | 0,2473 |
| pH (L) | 0,029 | 0,005 | 5,962 | 0,0270 |
| Conc x pH | 0,018 | 0,007 | 2,574 | 0,1236 |

Tabela 21 - ANOVA para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 5 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|---------------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 0,002396 | 2 | 0,001198 | 7,83 | 3,36 |
| Resíduos | 0,001223 | 8 | 0,000153 | | |
| Falta de ajuste | 0,001129 | 6 | | | |
| Puro Erro | 0,000094 | 2 | | | |
| Total SS | 0,003620 | 10 | | | |
| D ² 0.00 | | | | | |

Tabela 22 - Efeitos estimados para viscosidade máxima em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 301,493 | 2,608 | 115,622 | 0,0001 |
| Conc (L) | -35,045 | 6,899 | -5,080 | 0,0366 |
| pH (L) | -35,710 | 6,899 | -5,176 | 0,0354 |
| Conc x pH | -1,125 | 6,899 | -0,163 | 0,8855 |

Tabela 23 - ANOVA para viscosidade máxima em 5 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 2503,356 | 2 | 1251,678 | 8,50 | 4,32 |
| Resíduos | 588,783 | 4 | 147,196 | | |
| Falta de ajuste | 493,591 | 2 | | | |
| Puro Erro | 95,192 | 2 | | | |
| Total SS | 3092,139 | 6 | | | |

Tabela 24 - Efeitos estimados para viscosidade mínima em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|---------|
| Média | 97,559 | 4,663 | 20,922 | 0,00228 |
| Conc (L) | -30,250 | 12,337 | -2,452 | 0,13375 |
| pH (L) | 17,710 | 12,337 | 1,436 | 0,28763 |
| Conc x pH | 20,750 | 12,337 | 1,682 | 0,23461 |

Tabela 25 - Efeitos estimados para viscosidade final em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 130,612 | 6,120 | 21,342 | 0,0022 |
| Conc (L) | -7,520 | 16,192 | -0,464 | 0,6880 |
| pH (L) | -10,225 | 16,192 | -0,631 | 0,5923 |
| Conc x pH | -6,355 | 16,192 | -0,392 | 0,7326 |

Tabela 26 - Efeitos estimados para teor de amilose em 5 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 9,893 | 0,011 | 895,819 | 0,0000 |
| Conc (L) | -0,441 | 0,029 | -15,086 | 0,0044 |
| pH (L) | 1,058 | 0,029 | 36,227 | 0,0008 |
| Conc x pH | -0,373 | 0,029 | -12,755 | 0,0061 |

Tabela 27 - ANOVA para teor de amilose em 5 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F_{calc} | F_{tab} |
|-----------------|-------|----|-------|------------|-----------|
| Regressão | 1,453 | 3 | 0,484 | 121,08 | 5,39 |
| Resíduos | 0,012 | 3 | 0,004 | | |
| Falta de ajuste | 0,01 | 1 | | | |
| Puro Erro | 0,002 | 2 | | | |
| Total SS | 1,465 | 6 | | | |
| $D^2 - 0.00$ | | | | | |

APÊNDICE C - Análise estatística do planejamento fatorial completo 2º para 22 horas de reação

Tabela 28- Efeitos estimados para volume específico em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 5,456 | 0,163 | 33,490 | 0,0009 |
| Conc (L) | -0,789 | 0,200 | -3,946 | 0,0586 |
| pH (L) | 1,584 | 0,200 | 7,927 | 0,0155 |
| Conc x pH | -1,060 | 0,282 | -3,756 | 0,0641 |

Tabela 29 - ANOVA para volume específico em 22 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|--------|----|-------|--------|-------|
| Regressão | 11,848 | 5 | 2,370 | 6,39 | 3,45 |
| Resíduos | 1,855 | 5 | 0,371 | | |
| Falta de ajuste | 1,696 | 3 | | | |
| Puro Erro | 0,159 | 2 | | | |
| Total SS | 13,703 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.86$ | | | | | |

Tabela 30 - Efeitos estimados para o conteúdo de carbonila em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,0393 | 0,0004 | 90,1350 | 0,0001 |
| Conc (L) | 0,0156 | 0,0012 | 13,4989 | 0,0054 |
| pH (L) | 0,0388 | 0,0012 | 33,5692 | 0,0009 |
| Conc x pH | 0,0273 | 0,0012 | 23,6139 | 0,0018 |

Tabela 31 - ANOVA para o conteúdo de carbonila em 22 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|--------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,0025 | 3 | 0,00083 | 24,64 | 5,39 |
| Resíduos | 0,0001 | 3 | 0,00003 | | |
| Falta de ajuste | 0,0001 | 1 | | | |
| Puro Erro | 0,0000 | 2 | | | |
| Total SS | 0,0026 | 6 | | | |
| $R^2 = 0.96$ | | | | | |

Tabela 32 - Efeitos estimados para o conteúdo de carboxila em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|----------|----------|
| Média | 0,1558 | 0,0003 | 613,3630 | 0,000003 |
| Conc (L) | 0,0065 | 0,0007 | 9,6655 | 0,0105 |
| pH (L) | -0,0036 | 0,0007 | -5,3824 | 0,0328 |
| Conc x pH | -0,0016 | 0,0007 | -2,4065 | 0,1378 |
| | | | | |

Tabela 33 - ANOVA para o conteúdo de carboxila em 22 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|-----------|--------|-------|
| Regressão | 0,000055 | 2 | 0,0000276 | 20,63 | 4,32 |
| Resíduos | 0,000005 | 4 | 0,0000013 | | |
| Falta de ajuste | 0,000004 | 2 | | | |
| Puro Erro | 0,000001 | 2 | | | |
| Total SS | 0,000061 | 6 | | | |

Tabela 34 - Efeitos estimados para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,195 | 0,001 | 330,704 | 0,0000 |
| Conc (L) | 0,022 | 0,002 | 14,145 | 0,0050 |
| pH (L) | 0,035 | 0,002 | 22,511 | 0,0020 |
| Conc x pH | 0,026 | 0,002 | 16,429 | 0,0037 |

Tabela 35 - ANOVA para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 22 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 0,002381 | 3 | 0,000794 | 30,54 | 5,39 |
| Resíduos | 0,000078 | 3 | 0,000026 | | |
| Falta de ajuste | 0,000073 | 1 | | | |
| Puro Erro | 0,000005 | 2 | | | |
| Total SS | 0,002459 | 6 | | | |

 $R^2 = 0.96$

Tabela 36 - Efeitos estimados para viscosidade máxima em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 300,615 | 5,693 | 52,802 | 0,0004 |
| Conc (L) | -23,270 | 15,063 | -1,545 | 0,2624 |
| pH (L) | -44,855 | 15,063 | -2,978 | 0,0967 |
| Conc x pH | -17,770 | 15,063 | -1,180 | 0,3594 |

Tabela 37 - ANOVA para viscosidade máxima em 22 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 2011,971 | 1 | 2011,971 | 7,02 | 4,06 |
| Resíduos | 1433,871 | 5 | 286,774 | | |
| Falta de ajuste | 980,081 | 3 | | | |
| Puro Erro | 453,790 | 2 | | | |
| Total SS | 3445,842 | 6 | | | |
| $D^2 - 0.50$ | | | | | - |

Tabela 38- Efeitos estimados para viscosidade mínima em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 106,299 | 1,913 | 55,552 | 0,0003 |
| Conc (L) | -1,083 | 5,063 | -0,214 | 0,8505 |
| pH (L) | 6,793 | 5,063 | 1,342 | 0,3117 |
| Conc x pH | -3,333 | 5,063 | -0,658 | 0,5780 |

Tabela 39 - Efeitos estimados para viscosidade final em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 133,971 | 4,183 | 32,029 | 0,0010 |
| Conc (L) | -2,687 | 11,067 | -0,243 | 0,8308 |
| pH (L) | 1,107 | 11,067 | 0,100 | 0,9294 |
| Conc x pH | -6,018 | 11,067 | -0,544 | 0,6411 |

Tabela 40 - Efeitos estimados para teor de amilose em 22 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 9,447 | 0,215 | 44,000 | 0,0005 |
| Conc (L) | -0,292 | 0,263 | -1,108 | 0,3832 |
| pH (L) | -0,137 | 0,263 | -0,520 | 0,6550 |
| Conc x pH | -0,777 | 0,372 | -2,089 | 0,1719 |

APÊNDICE D - Análise estatística do planejamento fatorial completo 2º para 30 horas de reação

Tabela 41 - Efeitos estimados para volume específico em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 7,620 | 0,198 | 38,569 | 0,0007 |
| Conc (L) | -0,363 | 0,242 | -1,500 | 0,2724 |
| pH (L) | 1,542 | 0,242 | 6,364 | 0,0238 |
| Conc x pH | -1,560 | 0,342 | -4,559 | 0,0449 |

Tabela 42 - ANOVA para volume específico em 30 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|--------|----|-------|--------|-------|
| Regressão | 34,746 | 4 | 8,687 | 45,96 | 3,18 |
| Resíduos | 1,133 | 6 | 0,189 | | |
| Falta de ajuste | 0,899 | 4 | | | |
| Puro Erro | 0,234 | 2 | | | |
| Total SS | 35,879 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.96$ | | | | | |

Tabela 43 - Efeitos estimados para o conteúdo de carbonila em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|---------|--------|
| Média | 0,0723 | 0,0025 | 28,8811 | 0,0012 |
| Conc (L) | -0,0036 | 0,0031 | -1,1750 | 0,3610 |
| pH (L) | 0,0307 | 0,0031 | 9,9991 | 0,0099 |
| Conc x pH | 0,0127 | 0,0043 | 2,9284 | 0,0995 |

Tabela 44 - ANOVA para o conteúdo de carbonila em 30 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 0,003628 | 3 | 0,001209 | 34,54 | 3,07 |
| Resíduos | 0,000245 | 7 | 0,000035 | | |
| Falta de ajuste | 0,000207 | 5 | | | |
| Puro Erro | 0,000038 | 2 | | | |
| Total SS | 0,003873 | 10 | | | |
| D^2 0.04 | | | | | |

Tabela 45 - Efeitos estimados para o conteúdo de carboxila em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|----------|---------|
| Média | 0,1609 | 0,0005 | 321,1200 | 0,00001 |
| Conc (L) | 0,0051 | 0,0013 | 3,8376 | 0,0617 |
| pH (L) | -0,0001 | 0,0013 | -0,0664 | 0,9531 |
| Conc x pH | -0,0019 | 0,0013 | -1,4420 | 0,2860 |

Tabela 46 - ANOVA para o conteúdo de carboxila em 30 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|----------|--------|-------|
| Regressão | 0,000026 | 1 | 0,000026 | 13,00 | 4,06 |
| Resíduos | 0,000009 | 5 | 0,000002 | | |
| Falta de ajuste | 0,000006 | 3 | | | |
| Puro Erro | 0,000004 | 2 | | | |
| Total SS | 0,000035 | 6 | | | |

Tabela 47 - Efeitos estimados para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|----------|---------|
| Média | 0,2259 | 0,0011 | 197,8856 | 0,00003 |
| Conc (L) | 0,0016 | 0,0030 | 0,5275 | 0,65049 |
| pH (L) | 0,0379 | 0,0030 | 12,5528 | 0,00629 |
| Conc x pH | 0,0108 | 0,0030 | 3,5741 | 0,07015 |

Tabela 48 - ANOVA para o somatório do conteúdo de carbonila e carboxila em 30 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|---------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 0,00155 | 2 | 0,00078 | 8,67 | 4,32 |
| Resíduos | 0,00036 | 4 | 0,00009 | | |
| Falta de ajuste | 0,00034 | 2 | | | |
| Puro Erro | 0,00002 | 2 | | | |
| Total SS | 0,00191 | 6 | | | |
| $R^2 = 0.81$ | | | | | |

Tabela 49 - Efeitos estimados para viscosidade máxima em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 315,064 | 12,740 | 24,731 | 0,0016 |
| Conc (L) | -28,230 | 33,706 | -0,838 | 0,4904 |
| pH (L) | -84,400 | 33,706 | -2,504 | 0,1293 |
| Conc x pH | -28,395 | 33,706 | -0,842 | 0,4882 |

Tabela 50 - Efeitos estimados para viscosidade mínima em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 105,856 | 1,066 | 99,314 | 0,0001 |
| Conc (L) | -11,043 | 2,820 | -3,916 | 0,0595 |
| pH (L) | 1,162 | 2,820 | 0,412 | 0,7202 |
| Conc x pH | -9,668 | 2,820 | -3,428 | 0,0756 |

Tabela 51 - ANOVA para viscosidade mínima em 30 horas de reação

| z para morociada minima om oo morao ao roaquo | | | | | |
|---|----------|----|---------|--------|-------|
| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
| Regressão | 1864,791 | 4 | 466,198 | 3,05 | 3,18 |
| Resíduos | 915,988 | 6 | 152,665 | | |
| Falta de ajuste | 900,083 | 4 | | | |
| Puro Erro | 15,905 | 2 | | | |
| Total SS | 2780,779 | 10 | | | |
| $D^2 \cap CC$ | | | | | |

Tabela 52 - Efeitos estimados para viscosidade final em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 127,862 | 3,105 | 41,175 | 0,0006 |
| Conc (L) | -16,642 | 3,809 | -4,369 | 0,0486 |
| pH (L) | 17,634 | 3,809 | 4,630 | 0,0436 |
| Conc x pH | -6,833 | 5,379 | -1,270 | 0,3318 |

Tabela 53 - ANOVA para viscosidade final em 30 horas de reação

| | SQ | GL | QM | F calc | F tab |
|-----------------|----------|----|---------|--------|-------|
| Regressão | 1831,093 | 3 | 610,364 | 2,25 | 3,07 |
| Resíduos | 1901,774 | 7 | 271,682 | | |
| Falta de ajuste | 1843,914 | 5 | | | |
| Puro Erro | 57,859 | 2 | | | |
| Total SS | 3732,867 | 10 | | | |
| $R^2 = 0.49$ | | | | | |

Tabela 54 - Efeitos estimados para teor de amilose em 30 horas de reação

| | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | р |
|-----------|---------|-------------|--------|--------|
| Média | 10,665 | 0,177 | 60,318 | 0,0003 |
| Conc (L) | 0,339 | 0,217 | 1,564 | 0,2582 |
| pH (L) | 0,166 | 0,217 | 0,764 | 0,5246 |
| Conc x pH | -0,247 | 0,306 | -0,806 | 0,5050 |