

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**MODIFICAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO AMIDO DE
QUIRERA DE ARROZ PARA APROVEITAMENTO NA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Valéria Maria Limberger

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**MODIFICAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO AMIDO DE
QUIRERA DE ARROZ PARA APROVEITAMENTO NA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

por

Valéria Maria Limberger

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Qualidade de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.**

Orientador: Prof. Dra. Leila Picolli da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**MODIFICAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO AMIDO DE QUIRERA DE
ARROZ PARA APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

elaborada por
Valéria Maria Limberger

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Leila Picolli da Silva, Dra.
(Presidente/Orientador)

Luiz Carlos Gutkoski, Dr. (UPF)

Auri Brackmann, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 23 de fevereiro de 2006

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Programa tempo/temperatura utilizado na análise de viscosidade.....	32
TABELA 2 – Percentual dos ingredientes utilizados na elaboração das amostras de salsicha com seis combinações de ingredientes.....	36
TABELA 3 – Composição química da quirera de arroz nativa em base seca	40
TABELA 4 – Umidade e cinzas (base seca) da quirera de arroz nativa e modificada....	42
TABELA 5 – Conteúdo de fósforo e grau de substituição da quirera de arroz nativa e modificada, dialisadas e não dialisadas.....	43
TABELA 6 – Capacidade de ligação à água a frio da quirera de arroz nativa e modificada.....	44
TABELA 7 – Poder de inchamento e solubilidade da quirera de arroz nativa e modificada.....	46
TABELA 8 – Propriedades de viscosidade da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do polvilho nativo.....	49
TABELA 9 – Composição química de quirera de arroz nativa (QAN) e salgadinhos de quirera de arroz (SQA) e de milho (SQM).....	57
TABELA 10 – Conteúdo de cálcio, ferro e sódio dos salgadinhos de quirera de arroz comparadas com a quirera nativa.....	58
TABELA 11 – Lipídios, umidade, proteína bruta, cinzas e valor calórico de salsichas elaboradas com quirera de arroz extrusada e quirera de arroz fosfatada como substitutos de gordura.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Rampa de temperatura do RVA na análise de viscosidade.....	33
FIGURA 2 – Sinérese das pastas (10%) de quirera de arroz nativa e modificada durante armazenagem a 5°C por 14 dias.....	47
FIGURA 3 – Sinérese das pastas (10%) de quirera de arroz nativa e modificada durante armazenagem a -18°C por 28 dias.....	48
FIGURA 4 – Curva de empaste da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do polvilho nativo, usando analisador rápido de viscosidade (RVA).....	51
FIGURA 5 – Curva de empaste da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do polvilho nativo, em solução salina usando analisador rápido de viscosidade (RVA).....	52
FIGURA 6 – Aceitabilidade dos salgadinhos de quirera de arroz, utilizando escala hedônica de cinco pontos (desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito).....	53
FIGURA 7 – Aceitabilidade dos salgadinhos de quirera de arroz quanto ao fator aquisição (comprariam ou não o produto).....	54
FIGURA 8 – Análise sensorial dos salgadinhos de quirera de arroz e salgadinhos de milho comercial. Avaliação feita por escala hedônica da sete pontos: desgostei muitíssimo (1), desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito, gostei muitíssimo (7).....	55
FIGURA 9 Análise sensorial da salsicha elaborada com quirera de arroz modificada física e quimicamente como substitutos de gordura, referente à textura. Utilizou-se escala hedônica da sete pontos: desgostei muitíssimo (1), desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito, gostei muitíssimo (7).....	60

Aos meus pais Alcina e Lotário, pela vida, amor, apoio incondicional e dedicação, sempre presentes e acompanhando cada passo da minha formação como profissional e como pessoa.

Aos meus irmãos Valquíria e Clênio, e meus cunhados João e Angélica, pela amizade, conselhos, companheirismo e apoio nos momentos em que mais precisei.

As crianças Sarah, Mariáh e Arthur que, mesmo sem saber, ajudaram muito através de um simples sorriso ou um gesto ingênuo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde, por iluminar meu caminho com oportunidades e pessoas que permitiram que eu chegasse até aqui, e também pelos obstáculos, que mostram que sempre temos força para superá-los e nos fazem crescer.

A minha família, por todo amor, pela união, pelos princípios e valores que me ensinaram.

Aos meus pais Alcina e Lotário, por tudo, inclusive pelas viagens que fizeram com boa vontade para transportar os “salgadinhos”.

A Leila, pela orientação, dedicação e paciência que, mesmo prestes a dar a luz, se dispôs a corrigir minha dissertação e me ajudar, e não poderia deixar de agradecer a Gabi, que esperou com muita paciência para nascer.

A Tatiana Emanuelli (a Tati), minha co-orientadora, pelo exemplo, auxílio e conselhos, sempre prestativa e solidária.

Luciana Pereira Lobato (a Lú), que além de grande amiga, foi quem abriu a porta para o mestrado através de sua indicação.

As grandes amigas, Paula e Taís, que estiveram ao meu lado durante toda essa jornada, compartilhando momentos de tristeza e de alegria.

A colega e amiga Audrei, pelo apoio em momentos difíceis.

A Carine e a Luciana Patias, que além da grande ajuda em laboratório, se tornaram amigas indispensáveis.

Ao Fabrício, Ana Paula Daniel, Daniele Martins e demais amigos do Nidal, pela colaboração.

A todos os professores da pós, em especial Luisa, Neidi e Laerte pelo esclarecimento de dúvidas.

Aos funcionários do departamento, sempre solícitos e dispostos a ajudar.

As funcionárias Lia e Beti.

À Universidade de Passo Fundo por disponibilizar a utilização RVA e ao professor Luiz Carlos Gutkoski e sua equipe pela confiança, dedicação e explicações.

Ao Finamor do Departamento de solos pelo auxílio com as análises de minerais.

Aos moinhos Berleze e Cia Ltda e Favarin e Cia pelo fornecimento da matéria-prima e a “OK alimentos” por oportunizar a extrusão.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

MODIFICAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO AMIDO DE QUIRERA DO ARROZ PARA APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Autora: Valéria Maria Limberger

Orientadora: Leila Picolli da Silva

Co-orientadora: Tatiana Emanuelli

Data e Local: Santa Maria, 23 de fevereiro de 2006

O Brasil é o principal produtor de arroz fora do continente asiático. Durante beneficiamento deste são gerados em média 14% de quirera, representando grande perda econômica para o setor arroseiro do país. Porém, este resíduo tem enorme potencial para ser utilizado na indústria alimentícia, como fonte de amido, devido as suas características, as quais podem ser melhoradas através de modificação física (extrusão) ou química (fosfatação). O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência da modificação física e química do amido de quirera de arroz, bem como sua aplicabilidade na formulação de salgadinhos e como substituto de gordura em salsicha *light*. A modificação física foi realizada por extrusão e a química através da adição de sais de fósforo (fosfatação). Foram avaliadas as características reológicas de capacidade de ligação à água a frio, poder de inchamento, solubilidade, sinérese e viscosidade, bem como as características sensoriais e composição química dos salgadinhos e da salsicha *light*. Os resultados demonstraram redução no conteúdo de umidade para a quirera extrusada e fosfatada e um aumento no teor de cinzas para a quirera fosfatada. Tanto a fosfatação como a extrusão promoveram aumento na capacidade de ligação à água a frio, no poder de inchamento e na solubilidade. As pastas de quirera de arroz extrusada e fosfatada foram estáveis sob refrigeração, porém quando submetidas ao congelamento somente a pasta de quirera extrusada se mostrou estável. A pasta de quirera fosfatada apresentou menor viscosidade e maior estabilidade ao calor e a extrusada gelatinizou a frio, mas apresentou quebra por aquecimento. Os salgadinhos de quirera de arroz apresentaram boa aceitabilidade sensorial, apesar de perda nos

escores de aparência e cor quando comparados aos de milho. As salsichas que tiveram a gordura substituída por quirera extrusada ou fosfatada apresentaram melhorias sensoriais quando comparadas à salsicha com gordura reduzida. As alterações nas características reológicas do amido da quirera de arroz por modificação física através da extrusão ou química pela fosfatação possibilita sua aplicação comercial como matéria-prima em produtos alimentícios, sejam salgadinhos ou salsicha com baixo teor de gordura.

ABSTRACT

Master Dissertation
Pos-Graduate Course of Food Science and Technology
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF BROKEN RICE'S STARCH FOR USE IN FOOD INDUSTRY

Author: Valéria Maria Limberger
Adviser: Leila Picolli da Silva
Co-adviser: Tatiana Emanuelli
Date and Place: Santa Maria, February, 23rd, 2006

Brazil is the main producer of rice outside the Asiatic continent. During the manufacturing about 14% of broken rice are generated, this represents a great economic lost for the country's rice industry. Nevertheless, this residual product has enormous potential for utilization in food industry, as a source of starch, due to its characteristics, which can be improved through physical (extrusion) or chemical (phosphorylation) modification. The aim of the study was to evaluate the efficiency of chemical and physical modification of rice's starch of broken rice, as well as its applicability in the formulation of salgadinhos and as fat substitutes in light sausage. The physical modification was performed through extrusion and the chemical one through addition of phosphorus salts (phosphorylation). Reologic characteristics of cold water binding capacity, swelling power, solubility, syneresis and viscosity were evaluated, as well as sensoryal and chemical characteristics of salgadinhos and sausage with reduced fat content. The results demonstrated reduction in the moisture content for extruded and phosphorylated broken rice and an increase in the ash content of phosphorylated broken rice. Both phosphorylation and extrusion increased water binding capacity, swelling power, and solubility. Extruded and phosphorylated broken rice paste were stable under refrigeration, though only extruded broken rice paste was stable when submitted to freezing. Phosphorylated broken rice paste showed smaller viscosity and bigger stability when submitted to heat and the extruded one gelatinized without heating, but showed a break because of heating. The salgadinhos showed good sensoryal acceptability, in spite of the loss in appearance and color scores. The sausages that had

fat replaced by phosphorylated or extruded broken rice showed sensory improvement when compared to low fat sausages. The changes in rheologic characteristics of rice's starch of broken rice by physical through the extrusion or chemical through the phosphorylation modification makes it possible the commercial use of the former as raw material in food products, be them salgadinhos or low fat sausages.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. Arroz	16
2.2. Quirera	17
2.3. Amido	17
2.3.1. Amido modificado.....	19
2.3.1.1. Fosfatação.....	20
2.3.1.2. Extrusão.....	21
2.4. Aplicação de amidos modificados	22
2.4.1. Mercado de aplicação em salgadinhos.....	22
2.4.2. Mercado de aplicação em produtos <i>light</i>	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. Local	27
3.2. Material experimental	27
3.3. Experimento I: Modificações físicas e químicas da quirera de arroz	28
3.3.1. Extrusão.....	28
3.3.2. Fosfatação.....	28
3.3.3. Características reológicas das amostras de quirera de arroz nativa e modificada.....	29
3.3.3.1. Capacidade de ligação à água a frio (CLAF).....	29
3.3.3.2. Poder de Inchamento (PI) e solubilidade	30
3.3.3.3. Sinérese.....	31
3.3.3.4. Viscosidade da pasta.....	31
3.3.4. Composição química e minerais.....	32

3.3.4.1. Composição química.....	32
3.3.4.1. Minerais.....	33
3.3.5. Delineamento experimental e análise estatística.....	34
3.4. Experimento II: elaboração de produtos a base de quirera de arroz modificada.....	34
3.4.1. Salgadinho.....	34
3.4.2. Salsicha.....	35
3.4.3. Análise sensorial.....	36
3.4.3.1. Salgadinhos de arroz.....	36
3.4.3.1.a. Teste de aceitabilidade.....	37
3.4.3.1.b. Teste de aceitabilidade com padrão.....	37
3.4.3.2. Salsicha.....	37
3.4.4. Composição química e minerais.....	37
3.4.4.1. Composição química.....	38
3.4.4.2. Minerais.....	38
3.4.5. Delineamento experimental e análise estatística.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Caracterização da quirera de arroz nativa.....	40
4.2. Experimento I: Modificações físicas e químicas da quirera de arroz.....	41
4.2.1. Composição química e minerais.....	41
4.2.1.1. Teor de umidade e cinzas.....	41
4.2.1.2. Teor de fósforo.....	42
4.2.2. Características reológicas.....	43
4.2.2.1. Capacidade de ligação à água a frio (CLAF).....	43
4.2.2.2. Poder de inchamento e solubilidade.....	45
4.2.2.3. Sinérese.....	46
4.2.2.4. Viscosidade da pasta.....	49
4.3. Experimento II: elaboração de produtos a base de quirera de arroz modificada.....	52
4.3.1. Salgadinhos.....	52

4.3.1.1. Análise sensorial.....	52
4.3.1.2. Composição química.....	56
4.3.1.3. Minerais.....	58
4.3.2. Salsicha.....	59
4.3.2.1. Análise sensorial.....	59
4.3.2.2. Composição química.....	60
5. CONCLUSÕES.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS.....	76

1. INTRODUÇÃO

O amido é um abundante carboidrato de reserva dos vegetais, constituindo-se também em uma importante fonte energética para a alimentação humana (Sandhu et al., 2004).

Além da importância nutricional, o amido possui características que garantem a sua aplicação tecnológica em diversas áreas da indústria alimentícia, como confeitaria, panificação, produtos cárneos e lácteos, elaboração de sopas e sobremesas, filmes para encapsulação de aromas; porém, algumas destas, como insolubilidade em água fria, baixa estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação ainda precisam ser melhoradas para ampliar a sua utilização (Sitohy et al., 2000a). Neste contexto, visando atender a demanda de características reológicas específicas exigidas pelos novos produtos alimentícios, os amidos podem ser modificados químicamente (ex. fosfatação) e fisicamente (ex. extrusão), tendo suas propriedades naturais tecnologicamente melhoradas (Cereda, 1996). Esses dois tipos de amidos são especialmente importantes na produção de alimentos com teor de gordura reduzido, os quais tem tido sua demanda extensamente aumentada nos últimos anos. O desafio destes tipos de amido é o de manter os atributos proporcionados pela gordura (desenvolvimento do flavor, textura e aparência); porém, reduzindo expressivamente o valor calórico dos produtos, pelo seu uso como substituto parcial ou total desta fração alimentar. Além da produção de amido modificado para utilização como ingrediente, a modificação física por extrusão é também uma tendência na indústria de alimentos para desenvolver produtos como salgadinhos e cereais matinais.

Para a produção destes amidos, o ideal é explorar fontes de baixo custo, fácil aquisição e que permitam alta produção industrial. Uma das matérias-primas com esta característica e produzida em alta quantidade no país é a quirera de arroz, que consiste na fração de grãos quebrados gerados durante o beneficiamento deste cereal, a qual pode representar entre 14% e 60% (arroz de sequeiro) do total dos grãos submetidos

ao beneficiamento. Apesar de sua composição química ser muito semelhante ao grão de arroz inteiro, esse subproduto, pelas suas características físicas, é rejeitado para consumo humano e destinado ao arraçamento animal ou indústria cervejeira com valor comercial reduzido. Este fato representa uma grande perda econômica para o setor arrozeiro do país, visto que o Brasil ocupa um lugar de destaque na produção deste cereal, sendo o maior produtor fora do continente asiático e o 7º no mundo.

Visando a utilização e a agregação de valor à quirera de arroz, este trabalho foi conduzido com os objetivos de modificá-la física (extrusão) e quimicamente (fosfatação) para, posteriormente, avaliar a eficiência destas modificações em características reológicas (capacidade de fixação de água fria, poder de inchamento e solubilidade, características viscoamilográficas e sinérese), bem como a aplicabilidade da quirera de arroz modificada física ou quimicamente em salgadinhos e como substituto de gordura em salsicha com teor de gordura reduzido (*light*).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Arroz

O arroz é um dos alimentos mais antigos produzidos pelo homem. Desde 3000 a.C. já se mencionava a cerimônia de semeadura do arroz na China, onde, durante a dinastia de Zhou (século XI), o grão se tornou um tributo e estava na mesa de imperadores e nobres (Zhai et al., 2001). Segundo Kennedy & Burlingame (2002), o arroz é o principal alimento para 15 países na Ásia e Pacífico e 10 países na América Latina.

O Brasil, com 13,2 milhões de toneladas produzidas na safra 2004/2005 (CONAB, 2005) é o principal produtor de arroz fora do continente asiático, ocupando a 7° posição mundial. O Rio Grande do Sul responde por 47% da produção nacional deste cereal, sendo que cerca de 85% da colheita gaúcha é exportada para outros estados (CONAB, 2005). Mas, mesmo com vários países batendo recordes de produção, nos últimos anos este aumento não tem sido suficiente para compensar o crescimento do consumo de arroz em nível mundial (CEPEA, 2003).

O arroz é o alimento predominante na dieta da população de muitos países, especialmente no oriente (Hagenimana et al., 2005). Somente no Brasil, o arroz é responsável por 12% das proteínas e 18% das calorias da dieta básica da população, independente da camada social (CEPEA, 2003).

Algumas propriedades funcionais ímpares do arroz, como a capacidade de carrear flavor, hipoalergenicidade e flavor suave, o fazem um grão desejável para ser usado em produtos enriquecidos (Bryant et al., 2001). Neste sentido o arroz tem sido amplamente utilizado para produtos manufaturados como pudins, alimentos infantis, grãos inflados e cereais matinais (Wang et al., 2000).

2.2. Quirera

O arroz é comercializado na quase totalidade em seu estado natural, passando apenas por um processo de beneficiamento para perder a casca, seguido de polimento. No beneficiamento do arroz branco polido são produzidos em média 14% de grãos quebrados podendo chegar até 60%, como no caso do grão sequeiro (informação pessoal de Carlos Alberto Antônio Fagundes, pesquisador do Instituto Riograndense de Arroz – IRGA, 2003). Este subproduto é classificado como quirera que, segundo a legislação vigente, é o fragmento de grão que passar em peneira de furos circulares de 1,6 mm de diâmetro.

Este fato é um sério problema econômico para a indústria arroseira porque o valor da quirera representa apenas a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro, uma vez que esse subproduto, pelas suas características físicas, e não necessariamente pelas nutricionais, é rejeitado para consumo humano e destinado ao arraçamento animal ou indústria cervejeira.

A geração de grãos quebrados durante o beneficiamento está intimamente relacionada com o desenvolvimento de estresse e pressão no interior do grão devido à absorção de umidade, levando a formação de fissuras e rachaduras que geralmente resultam na quebra do grão durante o beneficiamento (Wang et al., 2002).

Como a composição química da quirera é muito similar à composição do grão branco, pode-se inferir que este subproduto é uma fonte rica em amido (aproximadamente 88%) (Coffman & Juliano, 1987; Silva et al., 2003), podendo ser explorada de forma mais eficiente e racional na indústria de alimentos.

2.3. Amido

O amido é o mais abundante carboidrato de reserva em plantas, constituindo-se também em uma importante fonte energética para a alimentação humana. Amilose e amilopectina são os dois componentes macromoleculares dos grânulos de amido (Vandeputte et al., 2003; Sandhu et al., 2004). A estrutura do grânulo de amido

apresenta zonas amorfas, semicristalinas e cristalinas (Biliarderis et al., 1986; Vandeputte et al., 2003). A natureza semicristalina do amido é atribuída às duplas hélices formadas por cadeias de amilopectina (Vandeputte et al., 2003).

As propriedades do amido isolado de diferentes fontes (tamanho dos grânulos, viscosidade, grau de ramificação, propriedades de gelatinização) variam muito, o que pode afetar o seu uso em alimentos processados, bem como, sua digestibilidade (Sivak & Preiss, 1998).

Além da sua importância nutricional como um constituinte natural, o amido também contribui para as propriedades características de produtos alimentícios oriundos de cereais e tubérculos (Hermansson & Svegmarm, 1996). Além disso, apresenta importante papel tecnológico em alimentos processados, podendo atuar como agente de enchimento em embutidos cárneos, como espessante na formação de géis, e como adjuvante na estabilização de suspensões e de emulsões (Barreto & Beirão, 1999; Sandhu et al., 2004), como por exemplo, em sopas, molhos, produtos de panificação (Kusunose et al., 1999), pudins e uma variedade de produtos de teor de gordura reduzido (Hermansson & Svegmarm, 1996).

Na maioria das aplicações, as propriedades funcionais do amido são obtidas por gelatinização e quebra da estrutura cristalina (Roberts & Cameron, 2002). A formação de gel ou pasta é um dos principais fatores que controla a textura e a qualidade dos alimentos contendo amido (Lii et al., 1995). Os grânulos de amido incham quando aquecidos em excesso de água (Sandhu et al., 2004), o que promove a gelatinização, processo pelo qual a estrutura interna do grânulo é quebrada e a totalidade do grânulo desintegrada liberando os polissacarídeos dentro do meio circundante. Este processo é acompanhado por uma variedade de mudanças.

A força do gel tem sido reportada como dependente da capacidade de ligação à água das moléculas de amido por pontes de hidrogênio (Lee & Osman, 1991). As pontes de hidrogênio que estabilizam a estrutura de dupla hélice são quebradas durante a gelatinização e substituídas por pontes de hidrogênio com a água, sendo o inchamento controlado pela cristalinidade da molécula (Tester & Karkalas, 1996).

O amido na forma nativa tem uso restrito na indústria de alimentos devido a algumas propriedades indesejáveis, tais como: insolubilidade em água fria, instabilidade

frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação (Sitohy et al., 2000a). Géis de amido são metaestáveis e constituem um sistema não equilibrado, por esta razão, passam por mudanças estruturais durante a armazenagem (Ferrero et al., 1994). A agregação e recristalização das moléculas de amido podem levar a rigidez e sinérese de suas pastas, com efeito prejudicial na textura, aceitabilidade e digestibilidade de alimentos contendo amido (Berry et al., 1988).

A retrogradação do amido ocorre quando as moléculas aproximam-se para reassociar-se em uma estrutura ordenada (Atwell et al., 1988). Sandhu (2004) demonstrou que a retrogradação em géis de amido de diferentes tipos de milho aumentou com o período de estocagem. Assim, a retrogradação prejudica o uso de amido em alimentos estocados por um longo período de tempo, principalmente se a armazenagem for sob refrigeração, fator que acelera este fenômeno, bem como, a perda de água por sinérese.

2.3.1. Amido modificado

As propriedades reológicas do amido podem ser melhoradas ou adaptadas a necessidades tecnológicas específicas através de modificações físicas (amido extrusado, amido pré-gelatinizado), químicas (amidos oxidados, amidos com ligações intermoleculares, amidos substituídos) (Biliaderis, 1982; Schirmer *et al.*, 1986a; Branen *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1992; Eliasson & Gudmundsson, 1996; Sivak & Preiss, 1998; Alves *et al.*, 1999; Lobato et al., 2002; Stahl, 2003), enzimáticas (hidrólise) ou genéticas (amido de milho ceroso de alta amilopectina, amido com alto teor de amilose) (BeMiller, 1997).

A modificação química do amido de uma determinada espécie pode ser usada para melhorar suas propriedades funcionais, e deste modo, estabilizar os grânulos diante de processos como aquecimento severo, corte, congelamento e descongelamento ou estocagem (Hermansson & Svegmark, 1996; Eliasson & Gudmundsson, 1996; Liu et al., 2003). Ela visa obter produtos em que as cadeias sejam menores, ou tenham suas ramificações alteradas por transglicosilação, ou ainda, que elas sejam interligadas ou adquiram substituintes volumosos. A sua oxidação, por

exemplo, através da introdução de grupos carboxila, retarda a retrogradação e provoca a formação de géis mais moles. A formação de ligações intermoleculares torna-o mais resistente ao calor e reduz o tamanho dos grânulos, dificultando a formação de gel. As reações de substituição, tais como fosfatação, hidroxialquilação e esterificação, reduzem a temperatura de gelatinização tornando-o mais resistente à retrogradação (Eliasson & Gudmundsson, 1996).

Processos de modificação já desenvolvidos têm possibilitado a produção comercial de derivados de amido, que se tornaram imprescindíveis na composição de alimentos. Um dos processos de modificação bastante utilizados atualmente envolve a introdução de grupos substituintes na molécula de amido através de ligações éster, produzindo géis mais claros e suaves, com alta viscosidade, que podem ser estocados por períodos longos em condições de refrigeração ou congelamento, sem apresentarem sinérese (Schirmer et al., 1986a).

Desta forma é possível obter produtos com propriedades diversas, desde amidos solúveis a frio até amidos com alto teor de ligações cruzadas, insolúveis mesmo a quente; desde amidos que formam soluções com viscosidade muito baixa até amidos com viscosidade elevada (Schirmer et al., 1986b). Considerando este fato, pode-se inferir que fontes alternativas de amido e de baixo custo, tal como a quirera de arroz, tem potencialidade de ser amplamente utilizada na indústria alimentícia quando modificada química e/ou fisicamente.

2.3.1.1. Fosfatação

A fosfatação pode aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos de amido, reduzir a retrogradação (Schirmer *et al.*, 1986; Sivak & Preiss, 1998) e a temperatura de gelatinização e aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel (Sitohy et al., 2000a). Além disso, o amido fosfatado adquire boa estabilidade a ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados (Hamilton & Paschall, 1967).

As propriedades dos amidos fosfatados são dependentes do grau de substituição, tipo de amido, tempo e temperatura de reação (Rutenberg & Solarek,

1984). Schirmer et al. (1986b), utilizando o método de Paschall (1964) para preparação de fosfatos monoésteres de amido, mostraram que o fato dos produtos apresentarem alto grau de substituição não implica, necessariamente, que tenham alta viscosidade a frio.

Os fosfatos de amido têm sido agrupados em duas classes: amido monofosfato e amido difosfato (ligação cruzada) (Sitohy et al., 2000b), que são convencionalmente produzidos com reação direta com sais de orto, meta, piro, ou tripolifosfato e oxiclreto de fósforo (Paschall, 1964).

Os sais de fósforo adicionados durante a modificação não se ligam em sua totalidade ao amido. Diante disto, após o processo de fosfatação, é possível submeter o amido à diálise, realizada com o objetivo de remover os sais de fósforo não ligados que não contribuem para as alterações das características reológicas do amido e ainda, o torna impróprio para aplicação em alimentos, pelo alto teor de fósforo. No caso de amido modificado por fosfatação, o Codex Alimentarius preconiza níveis de fósforo não superiores a 0,5% para amido de batata e trigo; e 0,4% para aqueles provenientes de outras fontes, incluindo o arroz (FAO, 2006).

2.3.1.2. Extrusão

A extrusão tem sido vantajosamente usada para produzir amidos modificados com atributos funcionais para aplicação na indústria de alimentos (Kim & Rottier, 1980; Singh et al. 1996).

As modificações tradicionais químicas do amido são usualmente desenvolvidas em meio aquoso e requerem alta concentração de reagente modificador para atingir o grau de substituição desejável. Os reagentes não ligados são removidos por lavagens repetidas com água. Esta operação gera um volume substancial de efluente, o qual é dificilmente reciclado. Neste contexto, a extrusão pode ser usada vantajosamente como um processo alternativo de modificação (Meuser & Gimmler, 1989; Salay & Ciacco, 1990; Chang & Lii, 1992), por ser uma tecnologia versátil e eficiente, de baixo custo, alta produtividade, curto tempo de reação e ausência de geração de resíduos (Nabeshima & Grossmann, 2001).

A extrusão é um processo de alta temperatura e curto tempo. O amido, que apresenta inicialmente uma forma cristalina e granular, é progressivamente comprimido e transformado em um material denso, sólido e compacto (Colonna et al., 1989). Essa destruição estrutural pode ser parcial ou completa, dependendo das variáveis de extrusão, e das características intrínsecas da matéria-prima, tais como a relação de amilose/amilopectina, teores de fibra, lipídios, proteínas. Variações nas condições de temperatura de extrusão, conteúdo de umidade e emulsificadores tem sido citadas como tendo efeito significativo na cristalinidade e polimorfismo do material extrusado (Cairns et al., 1997). Durante a extrusão, o material também sofre desnaturação protéica, formação de complexo entre amilose e lipídios, e reações de degradação de vitaminas, pigmentos. (Ilo et al., 1999).

O amido nativo é insolúvel em água fria e sua viscosidade é praticamente zero. Entretanto, o amido extrusado absorve água rapidamente, sem qualquer aquecimento. O processo de extrusão é uma tendência na indústria de alimentos para desenvolver produtos como salgadinhos, cereais matinais de alto valor nutricional (Ilo et al., 1999), amido modificado, proteína vegetal texturizada, gomas de mascar, itens de confeitaria, e alimento para animais (Frame, 1994; Smith & Singh, 1996).

Considerando as vantagens desse processo, pode-se inferir que este se torna uma tecnologia promissora na indústria de alimentos não somente no desenvolvimento direto de produtos, mas também, como ingrediente para utilização em alimentos já conhecidos.

2.4. Aplicação de amidos modificados

2.4.1. Mercado de aplicação em salgadinhos

A produção de salgadinhos é baseada na expansão direta na matriz do extrusor. A estrutura dos produtos expandidos por extrusão depende, principalmente, da gelatinização do amido e a subsequente expansão do vapor de água que origina a

queda de pressão na saída do material pela matriz, o que resulta em produto leve e crocante (Boonyasirikool & Charunuch, 2000).

A produção de salgadinhos no Brasil está ganhando importância, e o potencial de crescimento no mercado de salgados é promissor. Os Estados Unidos da América é o maior exportador de salgadinhos para o Brasil, tendo aumentado de US\$ 4,3 milhões em 1993 para US\$ 7,6 milhões em 1994 (80% de aumento no período). Os brasileiros preferem os produtos importados devido à qualidade e à embalagem. Os principais centros de consumo estão localizados na Região Centro-Sul, sendo São Paulo o maior importador, através do porto de Santos (UFRGS, 2006).

A produção nacional de salgadinhos é limitada, porém está em crescimento. O mercado de salgadinhos é dominado por duas grandes multinacionais: Elma Chips e Nabisco. Porém, outras empresas nacionais estão em franco crescimento na produção local (UFRGS, 2006).

A aceitabilidade de um produto tipo salgadinho está relacionada a características sensoriais como: textura, aparência e sabor. A textura é um fator de grande peso na comercialização de salgadinhos e, dentre os parâmetros que a compõem, a crocância é a característica mais importante, sendo influenciada pelas condições de extrusão de cada indústria e teor de umidade do produto quando já embalado.

Em geral, os salgadinhos são produzidos na maioria com milho quebrado, enquanto o uso da quirera de arroz é relativamente raro (Boonyasirikool & Charunuch, 2000). Por outro lado, o arroz como um material cru para extrusão, oferece boa qualidade de inflação, com flavor brando apropriado para massa onde se quer aplicar diferentes flavorizantes (Moore, 1994 apud BOONYASIRIKOOL & CHARUNUCH, 2000).

2.4.2. Mercado de aplicação em produtos *light*

A ingestão de uma dieta rica em gordura está associada com o aumento da obesidade e com as alterações decorrentes desta. Estudos clínicos e experimentais fornecem evidências da relação entre consumo de gordura saturada e alta taxa de colesterol sanguíneo e doenças coronarianas (Geise, 1996). O sobre-peso e a

obesidade estão diretamente relacionados com doenças cardiovasculares, hipertensão, câncer, diabetes e dislipidemias (Recine & Radaelli, 2003).

No Brasil, estima-se que 20% das crianças e 32% da população adulta apresentem sobre-peso ou obesidade (Ministério da Saúde, 2003), sendo estes problemas sérios em todas as regiões do país, mas mais críticos no Sul (Secretaria da Saúde do RS, 2003).

Porém, a maior conscientização do consumidor a respeito de cuidados para manter a boa saúde, tem levado a um aumento de consumo de alimentos com menores níveis de gordura, sal, colesterol e calorias, criando uma demanda de estudos para a indústria de produtos cárneos com reduzido valor calórico (Pictrasik, 1999).

No entanto, a gordura desempenha papel funcional e sensorial fundamentais na fabricação e aceitabilidade do produto, sendo responsável pela sua estabilidade, palatabilidade, *flavor*, textura, estrutura, brilho, aroma e cremosidade (Geise, 1996; Pictrasik, 1999). Sendo assim, o maior problema na aceitabilidade de produtos com baixo teor de gordura é o seu declínio de palatabilidade (Mansour & Khalil, 1997). Vários estudos têm demonstrado diminuição significativa nos escores sensoriais para maciez, suculência, dureza e *flavor* (Berry, 1994; Brewer *et al.*, 1992; Frederick *et al.*, 1994), nos quais a gordura é elemento essencial, ficando estes prejudicados com sua retirada (Huffman *et al.*, 1992; Brewer *et al.*, 1992; Berry, 1994; Frederick *et al.*, 1994; Mansour & Khalil, 1997).

O uso de substitutos de gordura melhora tais propriedades e, ao mesmo tempo, não aumentam o valor calórico do alimento (Drake *et al.*, 1996). Segundo Cândido & Campos (1996), com base nas orientações do Calorie Control Council de Atlanta, o substituto de gordura ideal deve ser um composto de reconhecida segurança para a saúde e que apresente todas as propriedades funcionais e sensorial das gorduras com significativa redução no valor calórico.

Os ingredientes que promovem a substituição parcial ou total da gordura nos alimentos podem ser classificados em três categorias principais: substitutos a base de proteínas, substitutos a base de gorduras (compostos sintéticos) e substitutos a base de carboidratos (Teixeira, 2002).

Yackel & Cox (1992) sugerem que as propriedades dos substitutos de gordura a base de carboidratos são decorrentes de associações destas moléculas com a água. Logo, o substituto ideal teria que possuir uma estrutura cuja superfície tivesse fortes interações com a água de modo a propiciar a sensação que é identificada na cavidade oral com a reologia da gordura. Neste contexto, os produtos a base de carboidratos são bastante promissores por estabilizarem grandes quantidades de água em uma estrutura de gel cujos resultados em termos de propriedades lubrificantes e de fluxo são semelhantes aos dos lipídios (Cândido & Campos, 1996).

Os amidos modificados, química e fisicamente, já vêm sendo usados a algum tempo como ligantes para manter a suculência e a maciez em produtos cárneos com baixo teor de gordura (Geise, 1992), sendo populares nestas indústrias não somente por suas propriedades funcionais, mas também, por seu baixo custo (Pictrasik, 1999). De acordo com Cândido & Campos (1996), entre os principais tipos de amido modificados utilizados como substitutos de gordura estão o fosfato diamido, fosfato diamido fosfatado, fosfato diamido acetilado e adipato de amido acetilado.

Muitas vezes, um único substituto não é suficiente para reproduzir a variedade de atributos associados à gordura nos alimentos (Yackel & Cox, 1992; Alexander, 1995). Os substitutos de gordura a base de carboidratos, além de afetarem a viscosidade, podem inibir a difusão de algumas moléculas, mudando a volatilidade dos compostos responsáveis pelo flavor e pelo aroma (Kilara apud TEIXEIRA, 2002).

Resultados do estudo de Claus & Hunt (1991) indicaram que a adição de amido modificado melhora a textura em bologna com teor de gordura reduzido. Sipahioglu *et al.* (1999) pesquisaram a inclusão de amido modificado e lecitina como mimetizadores de gordura na produção de queijo Feta com baixo e reduzido teor de gordura, comparando com o queijo tradicional. Esses autores observaram que a redução no rendimento e o aumento na dureza de queijos com gordura reduzida podem ser evitados pela adição de lecitina e amido de mandioca modificado.

Já, Khalil (2000) investigou a inclusão de amido modificado de milho como substituto de gordura na formulação de bifés empanados, obtendo rendimento após cozimento maior que o controle e melhora nas propriedades sensoriais, exceto a intensidade do *flavor*, que foi prejudicado.

Teixeira (2002) observou que o amido de mandioca parcialmente hidrolisado, inter cruzado e acetilado foi o melhor substituto de gordura em maionese. Devido às características estabilizantes e emulsificantes de amidos modificados, estes também podem ser utilizados como substitutos de gordura em sorvetes, não alterando sua textura (Jimenez-Flores *et al.*, 1993; Aime *et al.*, 2001).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido em dois experimentos. No primeiro, denominado de Experimento I, foi realizada a modificação física (extrusão) e química (fosfatação) da quirera de arroz, bem como, a avaliação da composição química, mineral e reológica das amostras modificadas e nativa.

No experimento II foi avaliada a aplicação da quirera de arroz modificada em produtos alimentícios do tipo salgadinhos, obtido a partir de extrusão; e de salsicha com reduzido teor de gordura, na qual foram utilizadas quireras de arroz extrusada e fosfatada como substitutas de gordura. Nestes produtos foram realizadas as análises de composição química, de minerais e sensorial.

3.1. Local

O estudo foi desenvolvido no Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos (DTCA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), ocupando a estrutura do Núcleo Integrado de Desenvolvimento em Análises Laboratoriais (NIDAL) e da planta de carnes piloto.

No CEPA (Centro de Pesquisa em Alimentação) da Universidade de Passo Fundo (UPF) foram realizadas as análises de viscosidade, utilizando equipamento Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) 3D da Newport Scientific.

3.2. Material experimental

A quirera de arroz foi obtida por doação de dois moinhos de Santa Maria – RS (Berleze e Cia Ltda e Favarin e Cia). As amostras utilizadas no experimento se caracterizaram por ausência de sujidades e pontos pretos, bem como, tamanho de partícula inferior a 1,6 mm.

3.3. Experimento I: Modificações físicas e químicas da quirera de arroz

3.3.1. Extrusão

A quirera de arroz nativa foi submetida à modificação física de extrusão na empresa OK Alimentos de Ijuí-RS, utilizando equipamento extrusor de alta compressão, dotado de rosca simples, com cilindro e rosca sem-fim curtos. O equipamento possui capacidade para 50kg de matéria-prima por hora.

A quirera de arroz foi condicionada para a umidade de 14% e introduzida na câmara de extrusão. Na seqüência, foi aplicada energia, gerada pela rotação e temperatura, levando a conversão do material sólido ao estado de massa pastosa, a fim de gelatinizar o amido.

A temperatura da massa na câmara de extrusão imediatamente após a passagem pelos orifícios foi superior ao ponto de ebulição da água, retirando esta do material e expandindo-o à medida que o mesmo atravessava os orifícios de saída. O tamanho e a forma foram determinados pela abertura do molde final (3mm), e pela velocidade do sistema de corte, resultando em *pelets* de aproximadamente 3,5cm de comprimento por 1cm de diâmetro. Após a extrusão a amostra passou por um secador rotatório de cilindro levemente inclinado, para reduzir a umidade do produto em até 5%.

A amostra extrusada utilizada para as análises reológicas e de composição química e foi pulverizada em processador da marca Walita (modelo Master) (granulometria média de 300 μm) e armazenada em recipiente hermeticamente fechado, sob refrigeração.

3.3.2. Fosfatação

A fosfatação foi feita conforme descrito por Paschall (1964), utilizando três lotes de quirera de arroz moída, com modificações feitas a partir de um teste utilizando quatro tempos de reação e quatro concentrações de reagente modificador. Foi

selecionado o tempo intermediário de 40 minutos, pois com o tempo de reação de 60 minutos o teor de fósforo ultrapassa o limite da legislação e o de 30 minutos incorpora um teor baixo de fósforo (Anexo A).

Cem gramas de quirera foram adicionadas em 167mL de solução contendo 7,54% de tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), agitada por 30 minutos em agitador mecânico e centrifugada por 5 minutos em 2000rpm. O sedimento da centrifugação foi esfarelado e seco em estufa de ar forçado por 48 horas a $45 \pm 2^\circ\text{C}$. A amostra seca foi pulverizada em micro moinho de facas (marca Marconi - modelo MA 630), a fim de obter granulometria média de $150\mu\text{m}$, e colocada em estufa a $65 \pm 2^\circ\text{C}$ por 90 minutos. Em seguida, foi transferida para uma estufa estacionária a $155 \pm 2^\circ\text{C}$ por 40 minutos. Após o resfriamento, foi adicionado 300mL de etanol 50%, centrifugada durante 5 minutos a 2000rpm, sendo a operação repetida mais duas vezes. O produto resultante foi esfarelado e seco em estufa de ar forçado a $45 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 horas.

Para remover o excesso de sais de fósforo não ligados ao amido foi utilizado o processo de diálise, descrito por Paschall (1964) e Sitohy *et al.* (2000a), com algumas modificações. Uma suspensão a 10% (p/v) de amido fosfatado foi colocado em sacos de papel celofane e imersos em água destilada durante sete dias, sendo a água trocada diariamente. O processo foi conduzido a $6 \pm 2^\circ\text{C}$ para diminuir o desenvolvimento de microorganismos. Após, o gel foi colocado em bandejas de alumínio, seco a $45 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa de ar forçado e pulverizado a granulometria de $150\mu\text{m}$, em média.

A amostra de quirera de arroz fosfatada foi armazenada em recipiente hermeticamente fechado, sob refrigeração.

3.3.3 Características reológicas das amostras de quirera de arroz nativa e modificada

3.3.3.1. Capacidade de ligação à água a frio (CLAF)

Esta determinação foi realizada segundo método descrito por Medcalf & Gilles (1965). Foram pesados 2,5g de amostra em um tubo de centrifuga previamente tarado, adicionados 40mL de água destilada e agitado em agitador orbital durante uma hora.

Após, centrifugou-se por 10 minutos a 2200rpm. O líquido sobrenadante foi removido. O tubo com o sedimento foi pesado e a água ligada ao amido determinada pela fórmula:

$$\text{CLAF (\%)} = (\text{gramas de água ligada} \times 100) / \text{peso do amido em base seca}$$

3.3.3.2. Poder de inchamento (PI) e solubilidade

O poder de inchamento e solubilidade foram determinados segundo Schoch (1964). Pesou-se 0,5g da amostra em tubo tarado e adicionou-se 20mL de água destilada, agitando-o em agitador mecânico à velocidade suficiente para manter a amostra completamente suspensa (200rpm), com aquecimento a $85 \pm 2^\circ\text{C}$, em banho, durante 30 minutos. O tubo foi removido e seco externamente, sendo o conteúdo total ajustado com água destilada para 40g. O tubo foi invertido várias vezes para misturar o gel. Centrifugou-se por 15 minutos a $700 \times g$. O sobrenadante límpido foi removido com auxílio de uma pipeta de Pasteur até aproximadamente 0,5cm da superfície do sedimento. Uma alíquota de 10mL do sobrenadante foi transferida para uma cápsula de porcelana previamente dessecada e pesada, e esta foi seca até peso constante. O peso do resíduo presente na cápsula foi usado para determinar a solubilidade da amostra de quirera de arroz, através da fórmula:

$$\% \text{ de solúveis (em base seca)} = (\text{peso do resíduo seco} \times 4 \times 100) / \text{peso da amostra em base seca}$$

Para obter o poder de inchamento foi removido o restante do sobrenadante acima da amostra sedimentada e o tubo de centrifuga contendo o gel de amido foi pesado para determinar o peso dos grânulos inchados. O poder de inchamento foi calculado através da seguinte fórmula:

$$\text{Poder de inchamento} = (\text{peso do gel sedimentado} \times 100) / [\text{peso da amostra em base seca} \times (100 - \% \text{ de solúveis em base seca})]$$

3.3.3.3. Sinérese

A determinação da sinérese das pastas de amido durante armazenagem foi feita segundo Billiarderis (1982), sob refrigeração, pela quantidade de água liberada de uma pasta de amido 10%, mantida a 5°C no período de 14 dias; e sob congelamento, pela quantidade de água liberada de uma pasta de amido 10%, mantida a -18°C no período de 28 dias. As pastas foram acondicionadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados para evitar a evaporação da água liberada durante todo o processo analítico.

3.3.3.4. Viscosidade da pasta

A viscosidade da pasta foi determinada por Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) seguindo o protocolo padrão 2, descrito no método geral de empaste da “Newport Scientific Methods” (1998) (manual do fabricante).

A partir das curvas de viscosidade foram obtidos os parâmetros: viscosidade no pico de empaste, quebra da pasta durante a cocção (95°C por 5 minutos), viscosidade final, endurecimento produzido pelo resfriamento a 50°C (retrogadação) e tempo de pico de pasta.

Inicialmente, as amostras corrigidas para umidade de 14% foram pesadas em recipientes de alumínio do próprio aparelho, e após adicionou-se água até obter peso final de 28g (peso da amostra + água). Agitou-se manualmente com bastão de vidro antes de completar o peso final até obter dispersão da amostra. Após, o recipiente foi colocado no aparelho e a análise foi procedida.

Para desenvolver a análise foi utilizada uma amostra de 3g e seguiu-se o programa de tempo/temperatura apresentado na Tabela 1 (protocolo padrão 2 do método geral de empaste da Newport Scientific Methods). As amostras foram analisadas em solução aquosa e solução salina (NaCl) 3%. Na Figura 1 é apresentada a rampa de temperatura do RVA na análise.

TABELA 1 – Programa tempo/temperatura utilizado na análise de viscosidade

TEMPO (minutos)	TIPO	VALOR
00:00:00	Temperatura	50°C
00:00:00	Velocidade	960 rpm
00:00:10	Velocidade	160 rpm
00:01:00	Temperatura	50°C
00:08:30	Temperatura	95°C
00:13:30	Temperatura	95°C
00:21:00	Temperatura	50°C

T°C de repouso: 50°C; final do teste: 23min.; tempo entre as leituras 4 seg.

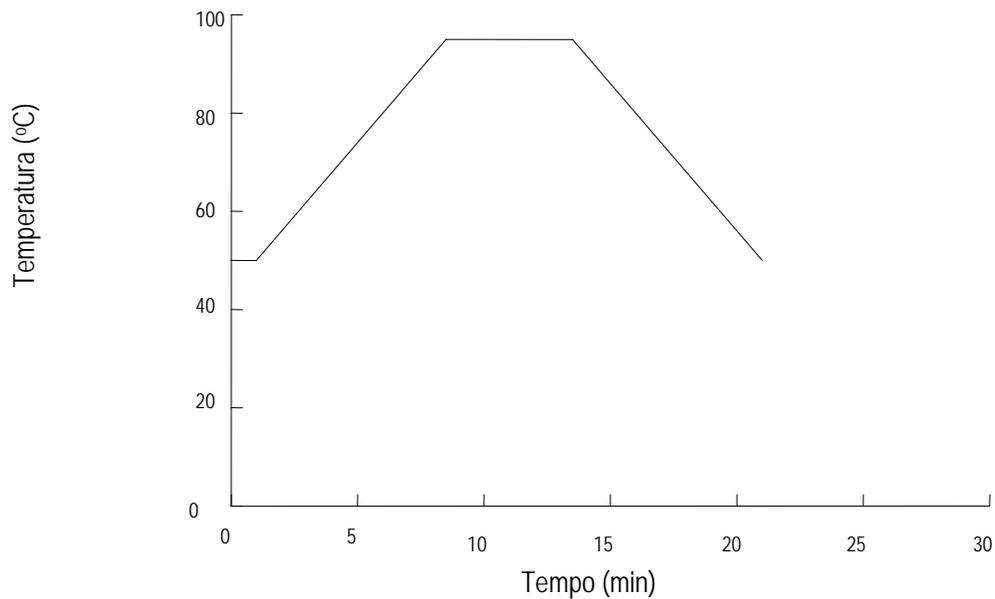


FIGURA 1. Rampa de temperatura do RVA na análise de viscosidade.

3.3.4. Composição química e minerais

3.3.4.1. Composição química

Nas amostras de quirera de arroz nativa e modificada foi determinado umidade ($105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas) e cinzas (perda de massa após incineração a 550°C) de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Na amostra nativa, seguindo estas mesmas normas, também foram determinados extrato etéreo (Soxhlet por 6 horas) e proteína bruta (micro-kjeldahl, $\text{N} \times 6,25$).

A fibra alimentar total, insolúvel e solúvel foram realizadas na amostra nativa segundo metodologia número 991.43, recomendada pela AOAC (1995), utilizando as enzimas α -amilase Termamyl 120L[®], protease Flavourzyme 500L[®] e amiloglicosidase AMG 300L[®], produzidas por Novozymes Latin American Limited.

A determinação de amido na amostra nativa foi de acordo com o método número 996.11 da AOAC (1995) modificada por Walter (2005). Em tubos de ensaio foram pesados exatamente 0,3g de amostra e adicionado etanol aquoso 80%, em seguida adicionadas as enzimas α -amilase Termamyl 120L[®] (em pH 6,8, incubada a 95°C por 5 minutos), protease Flavourzyme 500L[®] (em pH 6,8, incubada a 60°C por 30 minutos) e amiloglicosidase AMG 300L[®] (em pH 4,5, incubada a 50°C por 30 minutos). Após, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100mL, o volume destes foi completado com água destilada e homogeneizado. Uma alíquota da suspensão foi centrifugada, 20 μL do sobrenadante foram transferidos para tubos de ensaio e nestes, 1mL de reagente glicose oxidase-peroxidase (GOP) foi adicionado. Em seguida os tubos foram incubados a 37°C por 10 minutos e as amostras lidas em espectrofotômetro a 505nm.

A determinação de amilose foi por análise iodométrica “Blue Value” (Gilbert & Spragg, 1964).

3.3.4.2. Minerais

Os minerais foram determinados de acordo com técnicas descritas por Tedesco et al. (1996). O fósforo (P) foi determinado por digestão com ácido sulfúrico concentrado, seguido de reação de cor e leitura em espectrofotômetro a 805nm. Para

se obter o grau de substituição da modificação, tomou-se o valor do fósforo ligado e usou-se a fórmula abaixo:

$$\text{Grau de substituição} = 162 P / (3100 - 124 P)$$

Onde P = conteúdo de fósforo (%)

Na amostra de quirera de arroz nativa foram determinados, adicionalmente, o teor de cálcio (Ca), partindo de digestão com ácido sulfúrico concentrado, seguido de leitura em fotômetro de absorção; e os teores de ferro (Fe) e sódio (Na), onde foi realizada digestão com HNO₃ concentrado e HClO₄ concentrado. Após a digestão, o teor de ferro foi determinado através de absorbância no fotômetro de absorção e o teor de sódio em fotômetro de chama.

3.3.5. Delineamento experimental e análise estatística

O experimento foi conduzido em um delineamento completamente casualizado, em três lotes e triplicata, os tratamentos foram:

QAN= quirera de arroz nativa

QAE= quirera de arroz extrusada

QAF= quirera de arroz fosfatada

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparados por F-teste. Nos modelos significativos, realizou-se a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ($p < 0,05$) (Anexo B).

3.4. Experimento II: Elaboração de produtos a base de quirera de arroz modificada

3.4.1. Salgadinhos

A extrusão foi realizada conforme descrito no item 3.3.1. Porém, antes de introduzir a quirera na câmara de extrusão foi adicionado 2mL de uma solução 0,25% de corante natural de urucum (*Bixa orellana*) para cada 1kg de matéria-prima.

A aromatização do “salgadinho” foi feita durante a passagem pelo secador rotatório. Nessa etapa foram misturados os seguintes ingredientes que compõe o flavorizante: 8,3g.kg⁻¹ de aroma sabor queijo fabricado por Duas Rodas Industrial (Jaraguá do Sul, Santa Catarina, Brasil), 45,7mL.kg⁻¹ de gordura vegetal de algodão hidrogenada fabricada pelo Grupo Maeda (Itumbiara, Goiás, Brasil) e 15g.kg⁻¹ de sal. A gordura foi derretida (ponto de fusão: 38°C) em um tacho de aço inox encamisado, onde também foi feita a mistura dos outros ingredientes. Em seguida essa mistura foi adicionada ao salgadinho por aspersão, promovendo a aromatização. Na seqüência, os salgadinhos foram embalados em filmes flexíveis utilizando máquina vertical de envasar, que separou as embalagens por peso de 50 gramas.

3.4.2. Salsicha

A partir da quirera de arroz modificada por extrusão ou fosfatação foram elaboradas, em três lotes, formulações de salsichas com substituição parcial de gordura, conforme indicado na Tabela 2.

As substituições compuseram os tratamentos:

T20%P= tratamento controle, com 20% de gordura e polvilho, sem adição de quirera de arroz modificada.

T5%P= tratamento com 5% de gordura e polvilho, sem adição de quirera de arroz modificada.

T5%E= tratamento com 5% de gordura, com adição de quirera de arroz extrusada.

T5%EP= tratamento com 5% de gordura, com adição de quirera de arroz extrusada e polvilho.

T5%F= tratamento com 5% de gordura, com adição de quirera de arroz fosfatada.

T5%FP= tratamento com 5% de gordura, com adição de quirera de arroz fosfatada e polvilho.

TABELA 2. Percentual dos ingredientes utilizados na elaboração das amostras de salsicha com seis combinações de ingredientes

INGREDIENTES	T20%P	T5%P	T5%E	T5%EP	T5%F	T5%FP
	------(%)-----					
Carne	57	57	57	57	57	57
Sal	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Sal de cura	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Fosfato	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Pimenta branca	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Alho	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Glutamato	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Fixador	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Água	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
Condimento p/ salsicha	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
Gordura	20	5	5	5	5	5
Polvilho	2	2	0	2	0	2
*Quirera extrusada	0	0	2	2	0	0
*Quirera fosfatada	0	0	0	0	2	2

*As quireras modificadas foram adicionadas na forma de gel 10% (p/v).

As amostras foram armazenadas sob refrigeração até a análise sensorial (24 horas após fabricação). Após, parte foi congelada para a análise de TBARS e parte triturada em equipamento ultra turrax (marca IKA modelo T18 basic) para as demais análises.

3.4.3. Análise Sensorial

3.4.3.1. Salgadinhos de arroz

Dois tipos de análise sensorial foram aplicadas para o salgadinhos:

3.4.3.1.a. Teste de aceitabilidade: 176 provadores não treinados avaliaram o produto respondendo a uma escala hedônica de cinco pontos: desgostei muito (1), desgostei (2), indiferente (3), gostei (4) e gostei muito (5); bem como, se comprariam ou não o produto.

3.4.3.1.b. Teste de aceitabilidade com padrão: 30 provadores não treinados avaliaram também um produto padrão (elaborado com milho pela mesma empresa) junto ao obtido a partir da quirera de arroz, quanto aos atributos de aparência, cor, odor, sabor e textura, utilizando escala hedônica de sete pontos: desgostei muitíssimo (1), desgostei muito (2), desgostei (3), indiferente (4), gostei (5), gostei muito (6) e gostei muitíssimo (7).

Ambos os testes sensoriais utilizaram painel não treinado, porém, no teste de aceitabilidade com padrão foi utilizado um painel denominado *painel de laboratório*, o qual é composto por julgadores não treinados especificamente para uma análise, mas que fazem análise sensorial com frequência. E no teste de aceitabilidade foram utilizados julgadores de experiência em análise sensorial não conhecida. Esta diferença justifica a utilização de escala hedônica de 5 pontos para o teste de aceitabilidade e de 7 pontos no teste de aceitabilidade com padrão.

3.4.3.2. Salsicha

A análise sensorial das formulações de salsicha foi realizada com 35 provadores não treinados, que avaliaram os produtos quanto ao sabor e a textura, utilizando escala hedônica de sete pontos, conforme descrita no item 3.4.3.1.b.

3.4.4. Composição química e minerais

3.4.4.1. Composição química

Na salsicha foram determinados umidade, cinzas e proteína bruta conforme descritos no item 3.3.4.1. No salgadinho, adicionalmente, fibra alimentar e amido conforme descritos no item 3.3.4.1.

O teor de gordura das salsichas e dos salgadinhos foi determinado pelo método de Bligh-Dyer (Cecchi, 1999). Foram adicionados à amostra clorofórmio, metanol e água destilada, seguida de agitação. Em seguida foi adicionado mais clorofórmio e ainda sulfato de sódio 1% e a amostra foi novamente agitada. Esta permaneceu em repouso para a separação total do clorofórmio, que carrega os lipídios (camada inferior). Uma alíquota da camada inferior foi retirada e filtrada, parte do filtrado foi transferida para um béquer previamente dessecado e pesado. O béquer foi colocado em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante duas horas (até a evaporação do solvente), resfriado em dessecador e pesado. Com o peso final da gordura foi calculado a percentagem de lipídios presente na amostra.

O valor calórico foi estimado através de cálculo, utilizando: gordura= 9 calorias, carboidrato= 4 calorias e proteínas= 4 calorias (SBD, 2006).

3.4.4.2. Minerais

Os minerais cálcio (Ca), ferro (Fe) e sódio (Na) foram determinados no salgadinho de quirera de arroz conforme descrito no item 3.3.4.2.

3.4.5. Delineamento experimental e análise estatística

O experimento foi conduzido em um delineamento completamente casualizado, em três lotes e triplicata, os tratamentos foram os citados no item 3.4.2. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparados por F-teste. Nos modelos

significativos, realizou-se a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ($p < 0,05$) (Anexo C).

O teste de aceitabilidade dos salgadinhos foi avaliado por teste não paramétrico χ^2 com significância assintótica ($p < 0,01$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da quirera de arroz nativa

Os teores de proteína bruta e amilose (Tabela 3) presentes na amostra de quirera de arroz nativa utilizada nos experimentos estão de acordo com os valores encontrados por Wang *et al.* (2002) (7,8% de proteínas e 19,4% de amilose). Da mesma forma, os valores de lipídios, cinzas e amido ficaram próximos aos relatados por Sacchetti *et al.* (2004) (1%; 0,6% e 73,2% respectivamente), para farinha de arroz. Os valores de fibra total e solúvel correspondem aos determinados por Storck (2004) no grão de arroz inteiro polido (2,5% de fibra total e 1,44% de fibra solúvel).

TABELA 3. Composição química da quirera de arroz nativa em base seca

COMPONENTE	MÉDIA (%)
Proteína bruta	8,13±0,28
Amilose	22,49±0,60
Extrato etéreo	1,15±0,08
Cinzas	0,45±0,05
Amido total	76,35±1,65
Fibra total	2,13±0,14
Fibra solúvel	1,78±0,20
Fibra insolúvel	0,34±0,13

Os resultados são média ± desvio padrão.

4.2. Experimento 1: Modificações química e física da quirera de arroz

4.2.1. Composição química e minerais

4.2.1.1. Teor de umidade e cinzas

Os teores de umidade e cinzas para quirera de arroz nativa (Tabela 4) estão similares ao encontrado por Sacchetti *et al.* (2004) em seu estudo com farinha de arroz (14% de umidade e 0,6% de cinzas).

Os resultados demonstram que tanto o processo de modificação por fosfatação quanto por extrusão provocaram reduções significativas no teor de umidade (Tabela 4) devido à alta temperatura de aplicação nos processos. No caso da quirera fosfatada a umidade diminuiu devido à alta temperatura aplicada para a fosfatação (155°C), da mesma forma, para a quirera de arroz extrusada a temperatura da massa na câmara de extrusão foi acima do ponto de ebulição da água. Portanto, à medida que a massa emerge pelo orifício de saída, grande parte da água contida na amostra é convertida em vapor, reduzindo a umidade do produto. Adicionalmente, a redução de umidade ocorreu devido ao aumento de água combinada à molécula de amido, a qual é mais difícil de ser determinada pela metodologia usada no presente trabalho (Ding *et al.*, 2005); bem como, na passagem da amostra extrusada pelo secador rotatório. Este fato já foi relatado em estudo anterior por Bryant *et al.* (2001), que observaram redução de umidade de 25,2% para 6,9% utilizando temperatura de extrusão de 125°C em grão de arroz polido.

Quando comparada a quirera de arroz nativa com a modificada quimicamente, observou-se um aumento de 13,5 vezes no teor de cinzas (Tabela 4), o que ocorre devido à incorporação de grupos fosfato nas cadeias de amido (Stahl, 2003). Sitohy *et al.* (2000b) também observaram aumento significativo no teor de cinzas do amido de arroz isolado nativo (0,32%) para o fosfatado com grau de substituição de 0,07 (1,26%). Da mesma forma, Stahl (2003) observou resultado semelhante para amido de pinhão,

com aumento de 12,66 vezes no teor de cinzas (grau de substituição 0,015) utilizando o mesmo princípio de técnica de fosfatação. Como esperado, o aumento do teor de cinzas não foi significativo na quirera de arroz modificada por extrusão.

TABELA 4. Umidade e cinzas (base seca) da quirera de arroz nativa e modificada

Tipo de quirera	Umidade	Cinzas
	-----%-----	
Nativa	11,47±0,34 ^a	0,54±0,02 ^b
Fosfatada	8,06±0,05 ^b	6,08±0,02 ^a
Extrusada	8,10±0,07 ^b	0,62±0,05 ^b

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

4.2.1.2. Teor de fósforo

Tendo em vista que o Codex Alimentarius preconiza níveis de fósforo residuais não superiores a 0,5% para amido de batata e trigo, e 0,4% para amidos provenientes de outras fontes, incluindo o arroz (FAO, 2006); a quirera de arroz modificada por fosfatação foi avaliada quanto ao conteúdo de fósforo antes e após o processo de diálise (Tabela 5).

Os níveis de fósforo aumentaram significativamente com a fosfatação. No entanto, o processo de diálise causou efeito redutor significativo sobre o conteúdo deste mineral (Tabela 5). Mesmo após a diálise, o teor de fósforo das amostras submetidas à modificação foram significativamente superiores à quirera de arroz nativa, indicando que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido. A quirera de arroz dialisada apresentou teor de fósforo semelhante ao relatado por Paschall (1964)

para esta técnica (G.S. 0,02), ficando dentro do limite recomendado para uso em alimentos.

TABELA 5. Conteúdo de fósforo e grau de substituição da quirera de arroz nativa e modificada, dialisadas e não dialisadas

Tipo de quirera	Fósforo em amostras	Fósforo em amostras	Grau de substituição (dialisada)
	não dialisadas	dialisadas	
	------(%)-----		
Nativa	0,1043±0,006 ^b A	0,0632±0,003 ^b B	0,003±0,0003
Fosfatada	0,9151±0,015 ^a A	0,3105±0,004 ^a B	0,024±0,0020

Valores seguidos de letras distintas, minúsculas na coluna e, maiúsculas na linha, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

4.2.2. Características reológicas

4.2.2.1. Capacidade de ligação à água a frio (CLAF)

A fosfatação aumentou significativamente a capacidade de ligação da água a frio da quirera de arroz (Tabela 6), isto devido a repulsão entre grupos fosfato ligados às moléculas de amido no interior dos grânulos, que facilita a penetração da água (Sitohy *et al.*, 2000).

Os valores de CLAF para a quirera modificada por fosfatação foram superiores aos encontrados por Stahl (2003) para amido fosfatado de milho ($97,67 \pm 0,33$) e de pinhão ($92,79 \pm 1,22$), com grau de substituição 0,015.

O aumento do valor de CLAF foi mais pronunciado quando aplicado o processo de extrusão, o que provavelmente é explicado pela grande alteração que este promove na estrutura granular do amido, afastando consideravelmente as cadeias de amilose e amilopectina, favorecendo a incorporação da água a frio. A gelatinização é uma das alterações importantes provocada pela extrusão no amido dos alimentos (Ding *et al.*, 2005). Durante o processo de extrusão o efeito elástico de expansão e o crescimento

de bolhas contribuem para a mudança na estrutura do amido (Padmanabhan & Bhattachayrya, 1989).

TABELA 6. Capacidade de ligação à água a frio da quirera de arroz nativa e modificada

Tipo de quirera	Capacidade de ligação à água a frio (CLAF) (%)
Nativa	112,51±1,46 ^c
Fosfatada	191,06±2,54 ^b
Extrusada	480,34±1,66 ^a

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os valores são média \pm desvio padrão.

A maior mudança que ocorre no grânulo de amido durante a extrusão é o rompimento das regiões cristalinas, seguido de um dano na integridade do mesmo e, no caso de amido de cereal, a formação de complexos entre amilose e lipídios (Kokini et al., 1992).

O valor encontrado para CLAF neste estudo (480,34) está de acordo com Bryant et al. (2001), que determinaram 448% de absorção de água nas farinhas de arroz extrusadas de grãos longos, em condições de extrusão semelhantes (100° C e 15-20% de umidade adicionada).

A absorção de água geralmente aumenta com o aumento da temperatura de extrusão e tem um pico máximo, depois decresce, provavelmente devido ao aumento da dextrinização (Hagenimana et al., 2005).

O conteúdo de umidade, agindo como um plastificante durante a extrusão, reduz a degradação dos grânulos de amido e isso resulta em um aumento da capacidade de absorção de água (Hagenimana et al., 2005). Entretanto, um conteúdo muito baixo de umidade diminui a absorção, provavelmente devido ao aumento da degradação do amido.

Em uma lâmina padrão (rosca a baixa velocidade) e/ou baixa temperatura, pode se esperar mais cadeias de polímeros não danificadas e uma grande disponibilidade de

grupos hidrofílicos, os quais podem reter mais água, resultando em valores de absorção de água mais altos (Gómez & Aguilera, 1983).

4.2.2.2. Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade aumentaram significativamente quando modificados por fosfatação e por extrusão (Tabela 7). Quanto à fosfatação, estes resultados estão condizentes com os citados por Sitohy et al. (2000a), que mostraram altos valores de solubilidade em água fria em amido de arroz fosfatado com um baixo grau de substituição. Segundo este autor, a introdução de grupos fosfato nos grânulos de amido pode reduzir as forças intermoleculares de ligação, devido à repulsão dos grupos fosfato negativamente carregados nas moléculas de amido, aumentando o poder de inchamento e a solubilidade.

A modificação por extrusão resultou em menor poder de inchamento quando comparada à fosfatação, o que pode estar relacionado à degradação do amido que causa uma redução na capacidade de retenção de água das moléculas como resultado do decréscimo no tamanho molecular (Guha & Bhattacharya, 1997).

A solubilidade da quirera extrusada também mostrou-se menor neste estudo quando comparada à fosfatada. Esta é relacionada com a presença de moléculas solúveis produzidas na dextrinização, o que pode ser usado como um indicador do grau de dano molecular (Paton & Spratt, 1981).

Lii et al. (1995) encontraram índice de solubilidade em água de 13,09% para o amido de arroz *indica* isolado utilizando aquecimento de 85°C, o qual é superior ao determinado na quirera de arroz nativa; o que pode ser explicado pelo uso do amido isolado, que pode ter reduzido a ação de outros constituintes. Já, Bryant et al. (2001) determinaram índice de solubilidade em água para farinha de arroz extrusada e encontraram valor semelhante (37,86%) ao deste estudo.

Wen et al. (1990) indicaram que a velocidade de rotação da rosca extrusora tem efeito direto na distribuição do tamanho dos polissacarídeos, sendo que quanto mais alta, maior a fragmentação. Adicionalmente, Guha & Bhattacharya (1997) demonstraram efeito da temperatura do barril de extrusão sobre a solubilidade, sendo

que amostras extrusadas a altas temperaturas e velocidade de rotação apresentaram maior solubilidade.

Em trabalhos anteriores, Mercier *et al.* (1979) citam que o nível de degradação do amido é primeiramente influenciado pela temperatura de extrusão. Neste contexto, a solubilidade seguidamente é usada como indicador da degradação dos componentes moleculares, medindo o grau de conversão do amido durante a extrusão em polissacarídeos solúveis (Ding *et al.*, 2005).

TABELA 7. Poder de inchamento e solubilidade da quirera de arroz nativa e modificada

Tipo de quirera	Poder de Inchamento	Solubilidade
	-----vezes-----	-----%-----
Nativa	9,44±0,58 ^c	18,17±0,83 ^c
Fosfatada	20,19±0,56 ^a	47,06±0,63 ^a
Extrusada	14,3±0,06 ^b	35,91±0,46 ^b

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey

($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

4.2.2.3. Sinérese

A sinérese foi significativamente influenciada pela modificação, bem como, pelo tipo de modificação (Figura 2), em amostras mantidas por 14 dias sob refrigeração (5°C).

A quirera fosfatada apresentou perda de água significativamente reduzida em relação à nativa. Este fato pode ser explicado pela incorporação de fosfato no amido que previne a retrogradação, responsável pela perda de água por sinérese, pois evita um contato maior entre as moléculas de amilose que se solubilizam durante o aquecimento e saem do interior do grânulo, impedindo a formação de micro-cristais. O fenômeno ocorre principalmente com amilose e, com amilopectina, em menor grau (Cruz & El Dash, 1984).

A redução da sinérese na quirera de arroz modificada por fosfatação ainda pode ser explicada pela repulsão entre os grupos de ésteres de fosfato, que impede a ligação das moléculas de hidrogênio do amido, causando redução na retrogradação (Craig et al., 1989; Wang et al., 2000).

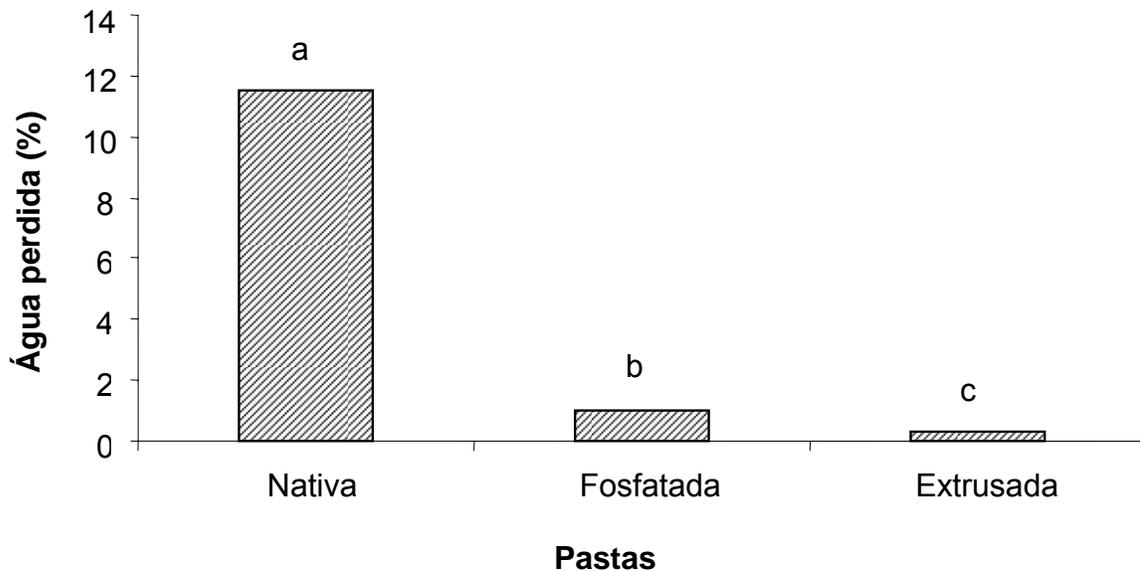


FIGURA 2. Sinérese das pastas (10%) de quirera de arroz nativa e modificada durante armazenagem a 5°C por 14 dias. Colunas seguidas de letras distintas diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Porém, a quirera extrusada foi a que apresentou maior estabilidade, sem separação de fases, indicando maior resistência a retrogradação. Isto pode ser consequência da alteração estrutural promovida pela extrusão que, devido ao efeito de quebra da estrutura, promove fragmentação das moléculas de amilose em tamanhos muito pequenos para formar a estrutura de dupla hélice característica, que favorece a retrogradação (Faraj et al., 2004).

Durante o processo de armazenagem sob congelamento (-18°C durante 28 dias), também foi observado o efeito do tipo de modificação sobre a perda de água por sinérese (Figura 3).

Embora o estudo tenha demonstrado uma redução na perda de água por sinérese das amostras fosfatadas, estas não diferiram significativamente da amostra nativa, ambas apresentaram separação de fases, demonstrando baixa estabilidade da modificação por fosfatação frente ao congelamento e descongelamento. O mesmo não ocorreu com a quirera de arroz modificada por extrusão, onde a perda de água por sinérese foi significativamente menor que as demais, indicando que a alteração conformacional na estrutura do amido foi intensa e estável o suficiente para reduzir o processo de retrogradação também durante o congelamento.

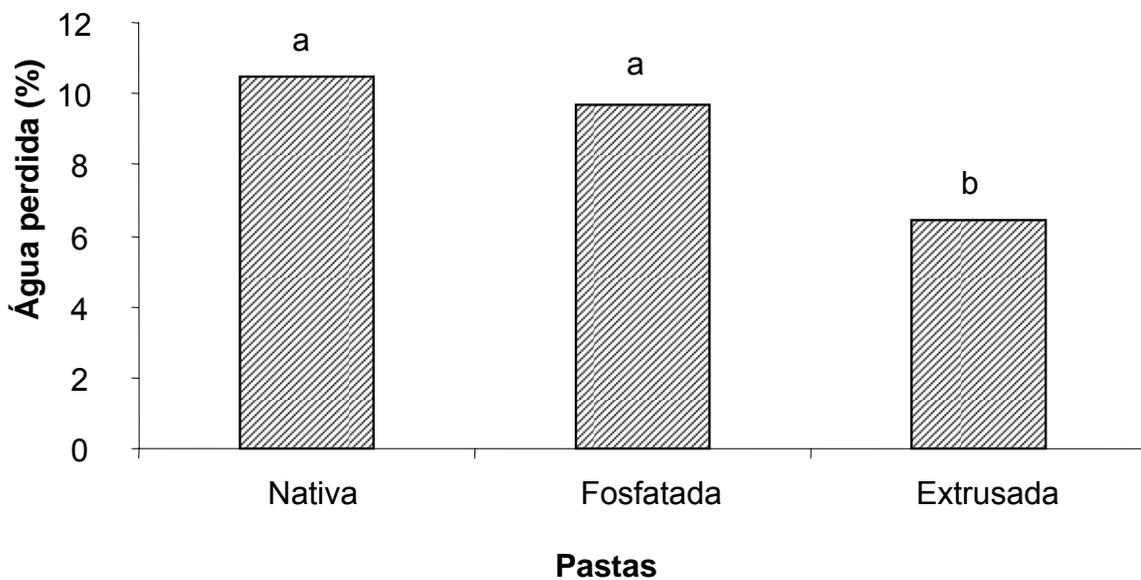


FIGURA 3. Sinérese das pastas (10%) de quirera de arroz nativa e modificada durante armazenagem a -18°C por 28 dias. Colunas seguidas de letras distintas, diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A estabilidade frente ao congelamento proporciona um amido especialmente valioso como espessante de molhos de carne e molhos brancos para alimentos congelados, recheios para tortas congeladas, produtos cárneos e outros produtos sujeitos à refrigeração e ao congelamento.

4.2.2.4. Viscosidade da pasta

A viscosidade máxima de empaste da quirera de arroz fosfatada foi significativamente menor (64,67) que a viscosidade da quirera de arroz nativa (247,3) e do polvilho (413,69) (Tabela 8 e Figura 4). A redução na viscosidade pode ser explicada pelas condições às quais a quirera de arroz foi submetida durante a fosfatação, como a concentração de fósforo na mistura, tempo e alta temperatura de fosfatação, o que leva a degradação do produto ou a formação de ligações cruzadas, sendo que estes dois fatores diminuem a viscosidade (Schirmer *et al.*, 1986a).

TABELA 8. Propriedades de viscosidade da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do polvilho nativo

Amostra	Viscosidade máxima	Quebra	Viscosidade Final	Retrogradação	Tempo de Pico
	-----RVU-----				---minutos---
Nativa	247,3±47,0 ^b	56,05±33,5 ^b	420,89±39,3 ^a	229,6±418,2 ^a	9,1 ^b
Fosfatada	64,67±3,3 ^c	0,1367±0,1 ^c	113,64±7,1 ^c	49,3±3,7 ^c	12,86±0,2 ^a
Extrusada	73,64±5,2 ^c	65,39±4,7 ^b	15,97±1,6 ^d	7,72±0,8 ^d	4,35±2,2 ^c
Polvilho	413,69±26,2 ^a	268,36±29,7 ^a	226,83±19,0 ^b	93,5±2,2 ^b	5,84±0,1 ^c

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

RVU: unidade do analisador rápido de viscosidade.

A viscosidade máxima do amido modificado por fosfatação, menor do que o amido nativo, também foi relatada por Sitohy *et al.* (2000a) para amido com alto teor de modificação. Estes autores atribuem tal fato como resultado do aumento do número de grupos fosfato que progressivamente enfraquecem a estrutura granular. Assim, o decréscimo na viscosidade com o aumento do grau de fosfatação pode ser devido ao

decréscimo no número de pontes de hidrogênio entre grupos hidroxila entre moléculas de amido.

A quirera de arroz extrusada também demonstrou significativa redução na viscosidade (73,64) (Tabela 8 e Figura 4). Isto indica forças de ligação fracas e uniformes (Leach et al., 1959), conseqüência da intensa degradação (dextrinização) do amido durante o processo de extrusão (Ilo et al., 1999). As curvas de viscosidade dos produtos extrusados mostrados por Ilo et al. (1999) e Hagenimana et al. (2005) também exibiram uma viscosidade menor comparada às farinhas não extrusadas.

A quirera de arroz fosfatada mostrou-se mais estável frente ao aquecimento, apresentando quebra reduzida quando comparada com a quirera de arroz nativa e com o polvilho, que mostraram elevado pico de viscosidade. Estes resultados concordam com a bibliografia (Singh et al., 2003), na qual consta que a altura do pico a uma dada concentração reflete a habilidade dos grânulos de inchar livremente antes da quebra física. Os amidos que são capazes de inchar a um alto grau também são menos resistentes à quebra no cozimento exibindo, conseqüentemente, diminuição significativa na viscosidade depois de atingir o valor máximo (Singh et al., 2003).

A quirera de arroz extrusada formou pasta em temperatura ambiente, sem a necessidade de aquecimento, mas o valor de quebra foi elevado para esta amostra ($65,39 \pm 4,72$). O comportamento da curva de empaste se assemelha ao encontrado por Bryant et al. (2001) para farinha de arroz extrusada em condições semelhantes (15% de umidade e 100°C).

A retrogradação reflete o grau de reorganização da pasta de amido, sendo que quanto menor a retrogradação, menor a sinérese, o que foi claramente observado neste estudo, quando confrontamos os resultados das Figuras 2 e 3 com os valores de retrogradação observados na Tabela 8. Varavinit *et al.* (2003) encontraram valores similares a retrogradação da quirera de arroz extrusada obtido no presente estudo, para o amido de arroz isolado com baixo teor de amilose ($4,47 \pm 0,16$ % de amilose e retrogradação $6,50 \pm 0,53$).

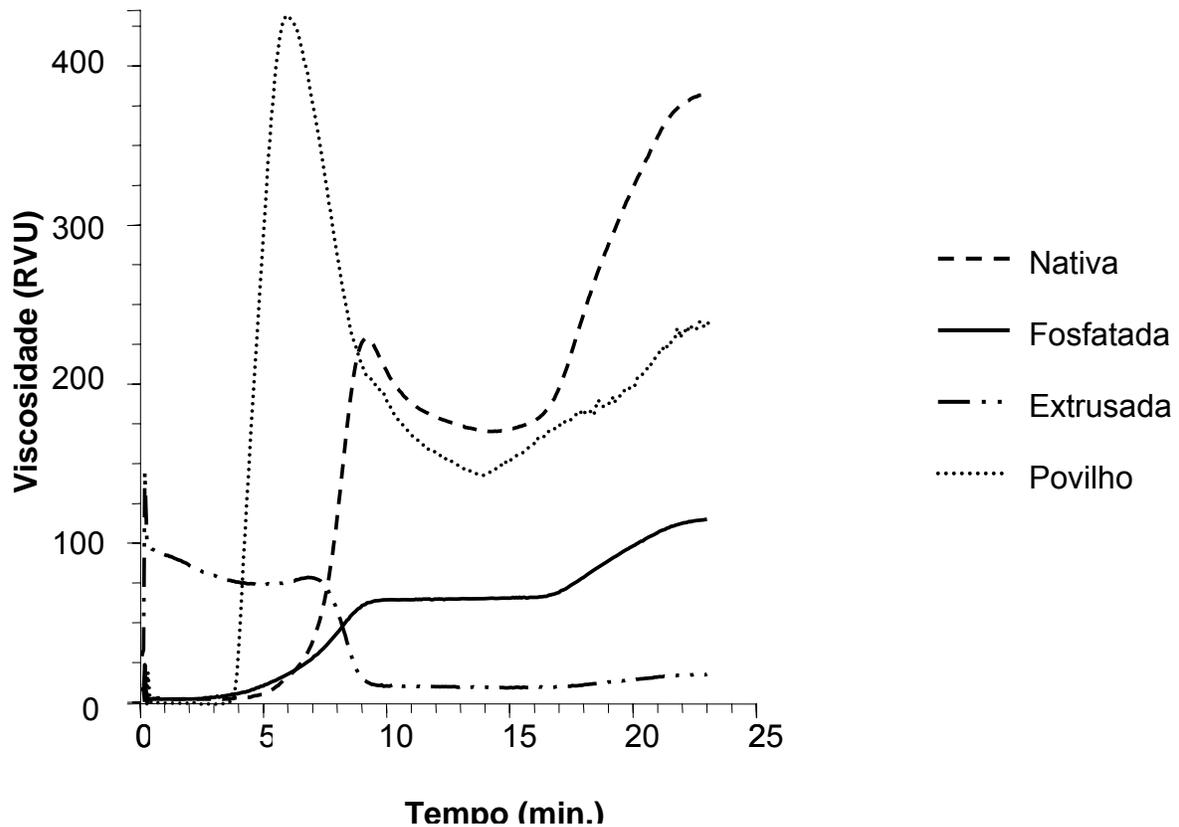


FIGURA 4. Curva de empaste da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do polvilho nativo, usando analisador rápido de viscosidade (RVA).

Ao analisar o comportamento das amostras em solução salina (NaCl 2,73%) (Figura 5), não foi observado comportamento de empaste significativamente distinto ao obtido em solução aquosa (Figura 4), exceto para a quirera de arroz fosfatada, que apresentou queda no pico de viscosidade de 64,67 para 45,17, o que representa uma redução de 30,4%. Isto ocorre porque o sal se dissocia em solução, então os íons Na^+ liberados podem se ligar ao fósforo, reduzindo a força de repulsão entre as cadeias.

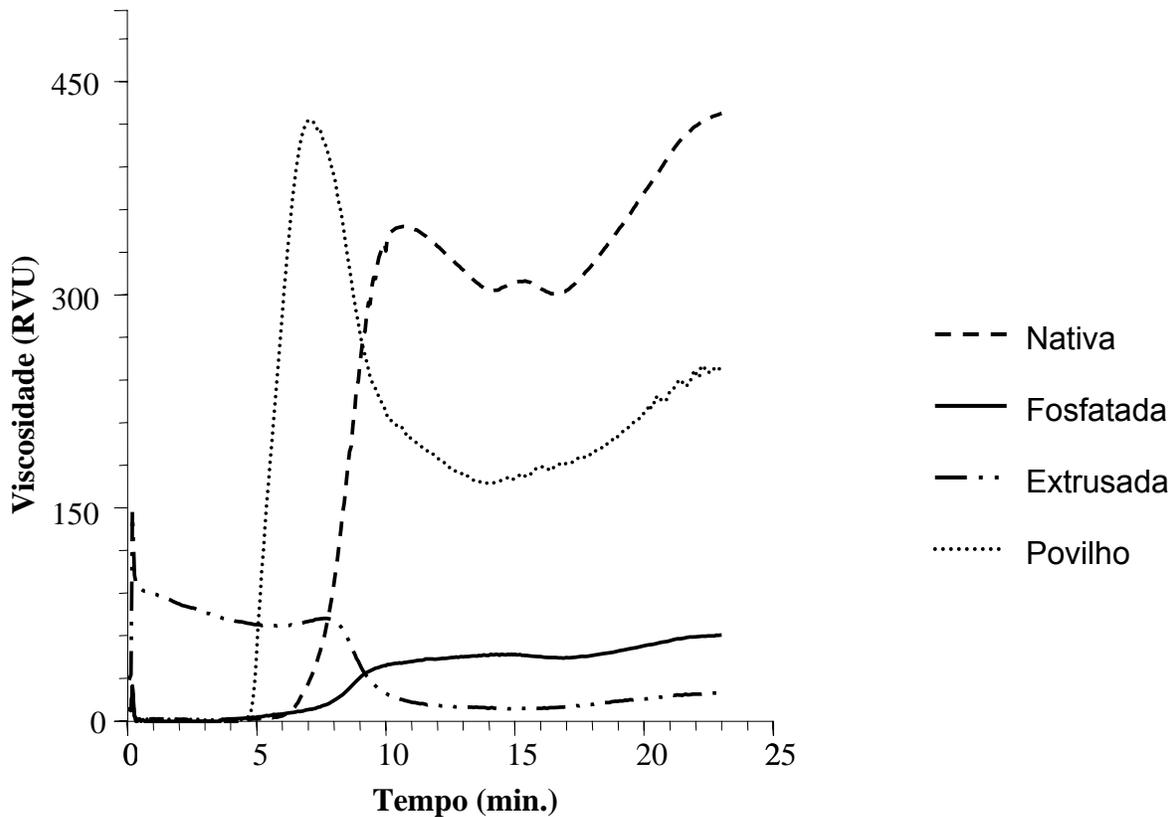


FIGURA 5. Curva de empaste da quirera de arroz nativa, fosfatada, extrusada e do povilho nativo, em solução salina usando analisador rápido de viscosidade (RVA).

4.3. Experimento 2: Elaboração de produtos a base de quirera de arroz modificada

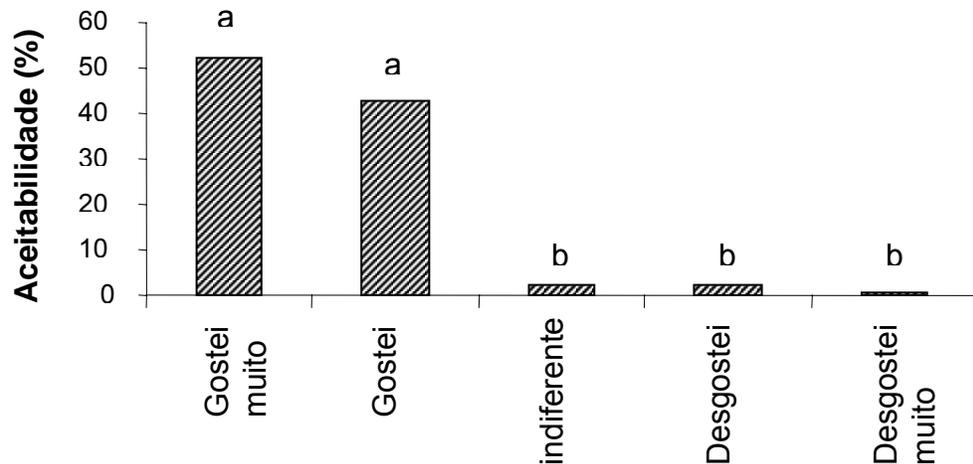
4.3.1. Salgadinhos

4.3.1.1. Análise sensorial

A pesquisa de aceitabilidade dos salgadinhos produzidos por extrusão da quirera de arroz foi aplicada a 176 julgadores não treinados, que avaliaram o produto de maneira geral. Os resultados demonstram um elevado grau de aceitabilidade, pois 94,9% dos julgadores afirmaram ter gostado muito (52,3%) ou gostado (42,6%) do

produto, enquanto uma pequena parcela mostrou-se indiferente (2,3%), desgostou (2,3%) ou desgostou muito (0,6%) do produto (Figura 6).

Os resultados não demonstram diferença significativa entre gostei e gostei muito, também foram significativamente iguais, indiferente, desgostei e desgostei muito pelo teste não paramétrico qui-quadrado assintótico ($p < 0,01$).



Opinião dos provadores

FIGURA 6. Aceitabilidade dos salgadinhos de quirera de arroz, utilizando escala hedônica de cinco pontos (desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito). Colunas seguidas de letras distintas diferem significativamente entre si pelo teste χ^2 ($p < 0,01$) ($n = 176$).

Aos mesmos provadores também foi feita a pergunta se eles comprariam ou não o produto em questão. Seguindo a mesma tendência da aceitabilidade, 88,6% responderam que comprariam o produto, sendo que apenas 6,25% responderam que não comprariam e 5,1% não responderam (Figura 7).

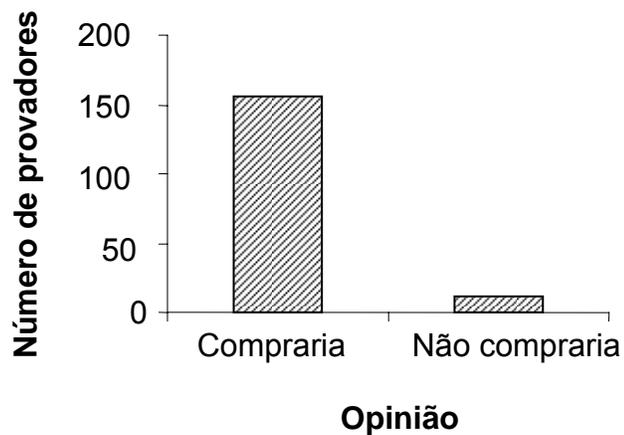


FIGURA 7. Aceitabilidade dos salgadinhos de quirera de arroz quanto ao fator aquisição (comprariam ou não o produto).

Adicionalmente ao teste de aceitabilidade, os salgadinhos de quirera de arroz foram submetidos a uma avaliação de aceitabilidade com a presença de um salgadinho de milho comercial elaborado no mesmo equipamento e sob condições semelhantes às do produto em teste (Figura 8).

Quanto ao odor, sabor e textura não houve diferença significativa entre o produto teste e o produto comercial.

Com relação à aparência e cor, os julgadores demonstraram uma preferência significativa pelo salgadinho de milho comercial, o que pode ser explicado por este já possuir uma fabricação padronizada. Porém, estas características sensoriais são os primeiros critérios que o consumidor observa no momento da compra, sendo decisivos na escolha por não ser possível provar o produto, optando assim por um de aparência e coloração atrativas. Portanto, não basta aos salgadinhos teste possuir as demais características sensoriais satisfatórias, pois a cor e aparência são fundamentais.

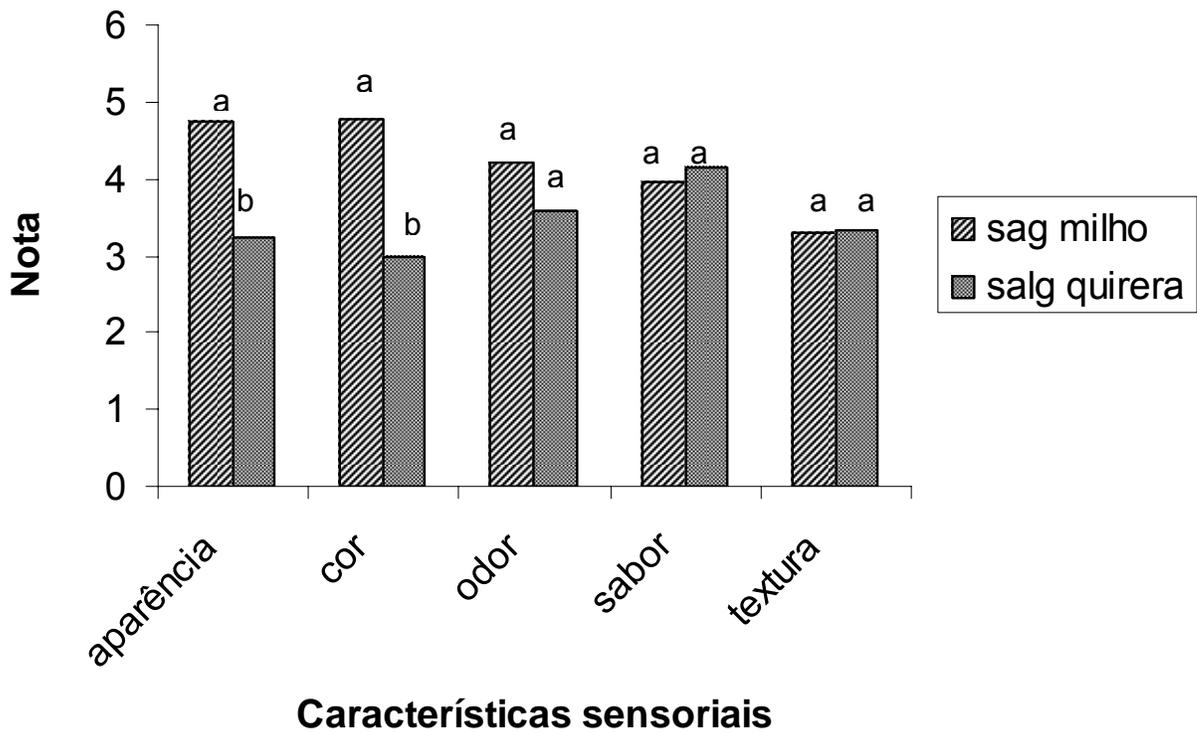


FIGURA 8. Análise sensorial dos salgadinhos de quirera de arroz e salgadinhos de milho comercial. Avaliação feita por escala hedônica da sete pontos: desgostei muitíssimo (1), desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito, gostei muitíssimo (7). Colunas seguidas de letras distintas, diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) ($n = 30$)

O salgadinho comercial é elaborado a partir do milho, que contribui para a coloração amarelada, e o teste, a partir do arroz, de coloração mais clara, o que justifica a alteração de cor. Da mesma maneira, o raio de expansão da quirera de arroz e do milho difere, por isso, mesmo tendo passado pelo orifício de saída do extrusor de mesmo tamanho, estes influem de maneira um pouco diferenciada sobre a refletância da luz no produto e, conseqüentemente, sua intensidade de cor.

Porém, existem adaptações que podem ser feitas quando se utiliza quirera de arroz no lugar de milho ou a substituição do milho por quirera de arroz poderia ser parcial. Boonyasirikool & Charunuch (2000) demonstraram em seu estudo, redução nos escores sensoriais de salgadinhos para cor ao substituir 80% do milho por quirera de

arroz; porém, não encontraram diferença significativa na substituição de 50%. Neste mesmo estudo, para flavor também não foi constatada diferença significativa entre o salgadinho de milho e o substituído por 80% de quirera de arroz, mas a substituição de apenas 50% demonstrou melhora para esta característica sensorial. Com relação à textura e à aceitação, estes autores encontraram melhora significativa para todos os graus de substituição.

4.3.1.2. Composição química

Os resultados de umidade e cinzas demonstram que o processo de fabricação dos salgadinhos causou perda de umidade e aumento significativo no teor de minerais totais em comparação com a quirera nativa (Tabela 9).

Os dados referentes à proteína bruta dos salgadinhos de quirera de arroz não diferiram significativamente quando comparados com a quirera de arroz nativa e com os salgadinhos comerciais (Tabela 9).

A fabricação dos salgadinhos aumentou de forma significativa o teor de gordura da quirera de arroz usada como matéria-prima quando comparada com a quirera de arroz nativa, o que pode ser explicado pela adição de gordura vegetal hidrogenada durante a produção destes. Isto pode ser comprovada por não haver diferença significativa no teor de gordura entre o salgadinho teste e o comercial, pois o processo de fabricação utilizado para o teste, assim como o teor de gordura adicionado, foi igual ao utilizado pela indústria para o comercial.

Os teores de fibra total, solúvel e insolúvel aumentaram com o processo de extrusão (Tabela 9) quando comparadas a quirera nativa. Quando as amostras de salgadinho de quirera de arroz são comparadas às amostras comerciais apresentam teor de fibra solúvel maior e de fibra insolúvel menor que estes; porém, a totalidade de fibra alimentar das amostras teste e comercial não diferiu.

TABELA 9. Composição química de quirera de arroz nativa (QAN) e salgadinhos de quirera de arroz (SQA) e de milho (SQM)

Amostra	Umidade	Cinzas	Proteína Bruta	Gordura	Fibra Total	Fibra Solúvel	Fibra Insolúvel
	-----% na matéria seca-----						
QAN	10,87±1,12 ^a	0,44±0,03 ^b	8,55±0,09 ^a	1,14±0,08 ^b	2,13±0,14 ^b	1,78±0,2 ^b	0,34±0,13 ^c
SQA	5,11±0,04 ^c	2,27±0,03 ^a	8,58±0,07 ^a	8,07±0,35 ^a	4,37±0,42 ^a	3,21±0,13 ^a	1,16±0,33 ^b
SQM	7,23±0,015 ^b	2,35±0,001 ^b	8,47±0,14 ^a	8,26±0,03 ^a	4,18±0,13 ^a	2,15±0,09 ^b	2,03±0,05 ^a

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

Um número de mecanismos pode ser sugerido para explicar as mudanças no perfil da fibra alimentar da quirera de arroz processada. A ocorrência de amido resistente do tipo 3 (RS3) em grãos de produtos processados termicamente foi demonstrada por Englyst *et al.* (1983). Estes autores observaram que o amido resistente formado a partir do processamento hidrotérmico de grãos foi insolúvel em água e teve propriedades similares às de fibra alimentar insolúvel, o que pode justificar o aumento do teor desta encontrada neste estudo. Vasanthan *et al.* (2002) também sugeriram que a formação do RS3 deve ter sido responsável pelo aumento do conteúdo de fibra alimentar total e insolúvel em farinha de cevada extrusada.

Formalm *et al.* (1987) demonstraram redução no conteúdo de celulose e lignina em farinha extrusada de cevada e trigo-mouro, o que significa que estas sofrem algum tipo de degradação durante o processo de extrusão, passando de fibra insolúvel para fibra solúvel, o que explica o aumento de fibra solúvel com o processo.

O aumento nos teores de fibra é um resultado desejável da extrusão, pois permite que o alimento seja comercializado como fonte de fibra (teor maior que 3%), sendo este um bom apelo comercial, já que o consumidor tem optado por alimentos mais saudáveis e o teor de fibra contribui para isso.

4.3.1.3. Minerais

Os teores de Ca da quirera nativa foram inferiores aqueles citados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (2003) para grão de arroz cru ($24\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e na quirera de arroz extrusada, mas se assemelharam ao do grão de arroz cozido ($10\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Para o teor de Fe, os valores encontrados neste estudo concordam com o citado por Storck (2004) para grão de arroz branco ($1,20\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Tanto Ca quanto Fe não foram alterados com o processo de extrusão e não diferem significativamente dos salgadinhos de milho (Tabela 10).

O conteúdo de sódio foi significativamente superior em ambos salgadinhos quando comparados a quirera de arroz nativa (Tabela 10). Este resultado é esperado devido a adição de aroma e sal durante a fabricação dos mesmos.

O valor de sódio encontrado para a quirera de arroz nativa está de acordo com dados do Departamento de Agricultura do Estados Unidos (2003) ($0,005\%$ de Na) para grão de arroz polido cru. No caso de grão de arroz cozido (extrusado), o teor deste mineral é variável de acordo com a sua adição, a exemplo do demonstrado no presente trabalho para obtenção dos salgadinhos.

TABELA 10. Conteúdo de cálcio, ferro e sódio dos salgadinhos de quirera de arroz e de milho comparadas com a quirera nativa

AMOSTRA	Ca	Fe	Na
	-----mg/100g-----		-----%-----
Quirera de arroz nativa	$10,67\pm 1,32^a$	$1,31\pm 0,46^a$	$0,004\pm 0,0006^b$
Salgadinho de quirera de arroz	$14,93\pm 2,84^a$	$1,51\pm 0,21^a$	$1,01\pm 0,01^a$
Salgadinho de milho	$11,08\pm 1,40^a$	$1,31\pm 0,07^a$	$1,09\pm 0,01^a$

Valores seguidos de letras distintas na coluna diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p<0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

4.3.2. Salsicha

4.3.2.1. Análise sensorial

O painel de provadores não detectou diferença significativa no atributo sabor entre a amostra padrão com 5% de gordura e as amostras com adição de quirera de arroz modificada (dados não mostrados).

Segundo a análise sensorial, as amostras de salsicha elaboradas com quirera de arroz fosfatada e extrusada como substituto de gordura demonstraram aceitabilidade significativamente maior que a amostra com gordura reduzida e sem adição de substituinte para textura (Figura 9).

As amostras utilizando quirera de arroz modificada por extrusão não tiveram diferença significativa de aceitabilidade comparada às amostras de quirera de arroz modificadas por fosfatação, o que comprova a eficácia de ambos como substitutos de gordura.

A aceitabilidade das amostras que tiveram adição suplementar de polvilho não diferiram significativamente daquelas em que este ingrediente não foi adicionado.

Estes resultados estão de acordo com Khalil (2000), que observou melhora nas propriedades sensoriais do produto quando incluído amido modificado, exceto na intensidade do flavor, que foi um pouco prejudicada, quando incluído amido modificado de milho como substituto de gordura na formulação de bifes empanados.

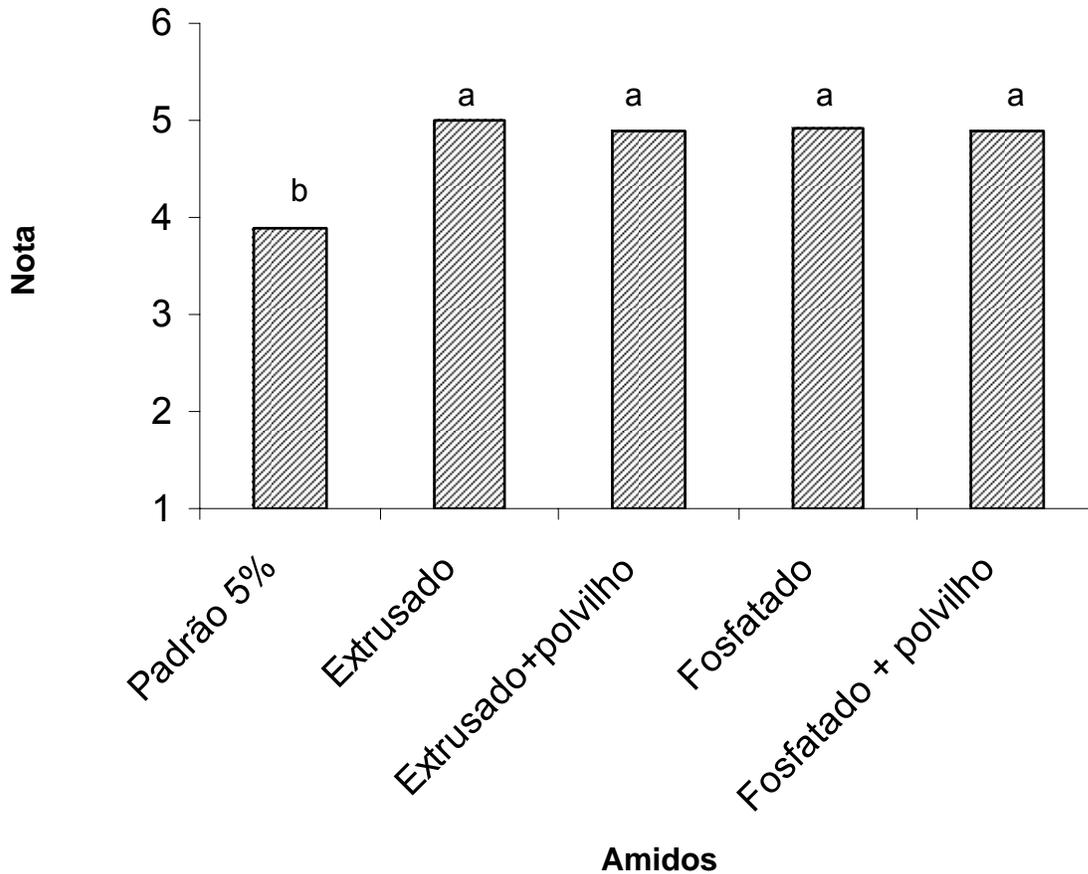


FIGURA 9. Análise sensorial da salsicha elaborada com quirera de arroz modificada física e quimicamente como substitutos de gordura, referente à textura. Utilizou-se escala hedônica da sete pontos: desgostei muitíssimo (1), desgostei muito, desgostei, indiferente, gostei, gostei muito, gostei muitíssimo (7). Colunas seguidas de letras distintas diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) ($n=35$).

4.3.2.2. Composição química

Os resultados demonstram que a redução de lipídios da salsicha promoveu diferença significativa no teor de umidade e proteína bruta (Tabela 11).

O teor de lipídios das formulações correlacionou-se negativamente com o teor de umidade ($R = -0,86^*$) e proteína bruta ($R = -0,93^{**}$) do referido produto.

Pictrasik (1999), em seu estudo utilizando amido modificado de batata como substituto de gordura em salsicha, também demonstrou o mesmo comportamento de aumento de umidade com a redução da gordura. Khalil (2000) também observou aumento da umidade em bifes empanados a medida que o grau de substituição por amido de milho modificado aumentou. Da mesma forma, Sipahioglu et al. (1999) observaram este comportamento na inclusão de amido modificado e lecitina como mimetizadores de gordura na produção de queijo Feta com baixo e reduzido teor de gordura.

TABELA 11. Lipídios, umidade, proteína bruta, cinzas e valor calórico de salsichas elaboradas com quirera de arroz extrusada e quirera de arroz fosfatada como substitutos de gordura

AMOSTRA	Lipídios	Umidade	Proteína bruta	Cinzas	Valor calórico
	-----%-----				
T20%P	13,88±0,04 ^a	67,72±0,21 ^b	16,33±0,09 ^b	1,52±0,05 ^d	198,24
T5%P	6,45±0,35 ^{bc}	70,03±0,27 ^a	19,05±0,24 ^a	1,74±0,03 ^b	142,29
T5%E	6,01±0,77 ^{bc}	70,08±0,81 ^a	18,46±0,32 ^a	1,70±0,03 ^{bc}	135,93
T5%F	5,64±0,43 ^c	70,37±0,30 ^a	18,74±0,39 ^a	1,92±0,10 ^a	133,72
T5%EP	7,12±0,36 ^b	70,01±0,20 ^a	19,22±0,74 ^a	1,63±0,01 ^{bcd}	156,96
T5%FP	6,19±0,37 ^{bc}	71,81±0,21 ^a	19,05±0,61 ^a	1,55±0,08 ^{cd}	147,91

Valores seguidos de letras distintas na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); os resultados são média \pm desvio padrão.

Porém, o presente estudo demonstrou comportamento diferente do encontrado por estes autores com relação a proteína, ocorrendo correlação positiva ($R = 0,85$) significativa entre adição de amido modificado e proteína bruta, enquanto os autores citados encontraram redução do teor de proteína com esta adição. O fato pode ser explicado porque, apesar de haver diferença significativa na umidade da salsicha

padrão para as demais, o aumento desta não foi suficiente para diluir o conteúdo de proteína das amostras avaliadas, provavelmente devido a acentuada redução concomitante no teor de gordura.

Por fim, foi observada uma redução média de 28% no valor calórico total quando comparada a formulação padrão com aquelas onde foram usados os substitutos de gordura na formulação.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que:

5.1. A fosfatação do amido de quirera de arroz é eficiente, resultando em amido com baixo grau de fosfatação (GS 0,024).

5.2. As modificações do amido de quirera de arroz por fosfatação e por extrusão promovem aumento na capacidade de ligação à água a frio, poder de inchamento e solubilidade; porém, estas duas últimas alterações são menores na extrusada.

5.3. A quirera de arroz modificada por extrusão apresenta baixa sinérese, tanto quando submetido ao congelamento quanto à refrigeração. Para a quirera de arroz fosfatada, a redução na sinérese é significativa somente sob refrigeração.

5.4. As curvas de empaste demonstram que a modificação por extrusão torna o amido solúvel a frio e forma uma pasta pouco resistente a quebra por aquecimento. Já a pasta de quirera de arroz modificada por fosfatação possui alta resistência à quebra por aquecimento; porém, necessita de aquecimento para gelatinizar.

5.5. Os salgadinhos produzidos a partir da extrusão da quirera de arroz apresentam aceitabilidade sensorial; porém, quando comparados com salgadinhos de milho comercial, são inferiores nos atributos aparência e cor.

5.6. As salsichas desenvolvidas com quirera de arroz modificada por extrusão e por fosfatação como substitutos de gordura apresentam maior aceitabilidade sensorial.

5.7. O teor de lipídios da salsicha correlaciona-se negativamente com o teor de umidade e proteína bruta.

5.8. A substituição de lipídios por quirera de arroz modificada por fosfatação e por extrusão reduz o valor calórico da salsicha.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIME, D. B. et al. Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products. **Food Research International**. v. 34, p. 237-246, 2001.

ALEXANDER, R. J. Fat replaces based on starch. **Cereal Foods World**. v. 40, n. 5, p. 366-368, 1995.

ALVES, R. M. L. GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. **Food Chemistry**. v. 67, p. 123-127, 1999.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16 Ed. Arlington, 1995.

ATWEL, W. A. et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomenon. **Cereal Foods World**. v. 33, p. 603-311, 1988.

BARRETO, P. L. M.; BEIRÃO, L. H. Influência do amido e carragena nas propriedades texturais de surimi de tilápia (*Oreochromis sp.*). **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. v.19, p. 45-47, 1999.

BeMILLER, J. N. Starch Modification: Challenges and Prospects. **Starch/Stärke**. v. 49, n. 4. 1997.

BERRY, B. W. Fat level, high temperature cooking and degree of doneness affect sensory, chemical and physical properties of beef patties. **Journal of Food Science**. v. 59, p. 10-14, 1994.

BERRY, C. S. et al. Physical chemical characterisation of resistant starch from wheat. **Journal of Cereal Science**. v. 8, p. 203-206, 1988.

BILIADERIS, C. G. Physical characteristics, enzymatic digestibility and structure of chemically modified smooth pea and maxy maize starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 30, p. 925-931, 1982.

BILLIARDERIS, C. G. et al. Thermal characterisation of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 34, p. 6-14, 1986.

BOONYASIRIKOOL, P.; CHARUNUCH, C. Development of Corngrit-Broken Rice Based Salgadinho Food by Extrusion Cooking. **National Science**. v. 34, p. 279-288, 2000.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SALMINEN, S. Food Additives. **Series Food Science and technology**. New York. p. 405-406, 1990.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria no 269, de 17 de novembro de 1988. Norma de identidade, qualidade, embalagem e apresentação do arroz. **Diário Oficial da União** [da República Federativa do Brasil]: Brasília, 22 de nov. 1988.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria no 157, de 04 de novembro de 1991. **Diário Oficial da União** [da República Federativa do Brasil]: Brasília, 05 de nov. 1991.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria no 80, de 10 de abril de 1992. **Diário Oficial da União** [da República Federativa do Brasil]: Brasília, 13 de abr. 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria no 10, de 12 de abril de 1996. **Diário Oficial da União** [da República Federativa do Brasil]: Brasília, 15 de abr. de 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria no 171, de 24 de abril de 1997. **Diário Oficial da União** [da República Federativa do Brasil]: Brasília, 25 de abr. de 1997.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Disponível em <<http://www.ministerio.saude.bvs.br>>. Acesso em 10 janeiro de 2004.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul. Disponível em <<http://www.saude.rs.gov.br>>. Acesso em 10 janeiro de 2004.

BREWER, M. S.; MCKEITH, F. K.; BRITT, K. Fat, soy and carrageenin effects on sensory and physical characteristics of ground beef patties. **Journal of Food Science**. v. 57, p. 1051-1052, 1992.

BRYANT, R. J. et al. Funtional and digestive characteristics of extruded rice flour. **Cereal Chemistry**. v. 78, n. 2, p. 131-137, 2001.

CAIRNS, P. et al.; X-ray diffracton studies on extruded maize grits. **Journal of Cereal Science**. v. 26, p. 223-227, 1997.

CÂNDIDO, L. M. B.; CAMPOS, A. M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos – Legislação, Mercado, Adoçantes e Edulcorantes, Substitutos de Gordura, Sucedâneos do Sal**. 423 p. Livraria Varela. 1996.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. Editora da Unicamp, Campinas, SP, 1999.

CEPEA – **Centro de estudos avançados em economia aplicada**. Disponível em <<http://cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em 13 fevereiro de 2003.

CEREDA, M. P. Amidos modificados. **Boletim SBCTA**. v. 30, n. 1, p. 31-36, 1996.

CHANG, Y. H.; LII, C. Y. Preparation of starch phosphates by extrusion. **Journal of Food Science**. v. 57, p. 203-205, 1992.

CLAUS, J. R.; HUNT, M. C. Low-fat, high added water bologna formulated with txture-modifyng ingredients. **Journal of Food Science**. v. 56, p. 643-647, 1991.

COFFMAN, W. R.; JULIANO, B. O. Rice. In: OLSON, R. A.; FREY, K. J. (ed.) **Nutritional quality of cereal grains: genetic and agronomic improvement**. Madison: American Society of Agronomy, cap.5, p.101-131, 1987.

COLONNA, P.; TAYEB,J.; MARCIER, C. Extrusion cooking of starch and starchy products. In: Extrusion Cooking. **Americam Association of Cereal Chemists**, Inc., St. Paul, MN, USA, p. 281-308, 1989.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 20 de dezembro de 2005.

CRAIG, S. A. S. et al. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**. v. 66, p. 173, 1989.

CRUZ, R.; EL DASH, A. A. M. Amido de chuchu (*Seichium edule*, Swartz): 5. Efeito de fosfatação em sua viscosidade. **Boletim SBCTA**. v. 18, n. 4, p. 371-378, 1984.

DING, Q. B. et al. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded salgadinhos. **Journal of Food Engineering**. v. 66, p. 283-289, 2005.

DRAKE, M. A. et al. Lecithin improves texture of reduced fat cheeses. **Journal of Food Science**. v. 61, p. 639-642, 1996.

ELIASSON, A. C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physicochemical and functional aspects. **Carbohydrates in Food**. (ed.) Marcel Dekker, Inc.: New York, p. 431-503, 1996.

ENGLYST, H.; ANDERSON, V.; CUMMINGS, J. Starch and non-starch polysaccharides in some cereal foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 341, p. 1434-1440, 1983.

FAO – **Faostat database**. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acessado em 13 de janeiro de 2006.

FARAJ, A.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R. The effect of extrusion cooking on resistant starch formation in waxy and regular barley flours. **Food Research International**. v. 37, p. 517-525, 2004.

FERRERO, C.; MARTIN, M. N.; ZANTZKY, N. E. Corn-starch-xantahn gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Stärke**. v. 46, p. 300-305, 1994.

FORNALM, L. et al. Chemical characteristics and physical-chemical properties of the extruded mixtures of cereal starches. **Starch/Stärke**. v. 39, p. 75-78, 1987.

FRAME, N. D. **The technology of extrusion cooking**. Glasgow; Blakie Academic, 1994.

FREDERICK, T. L. et al. Characteristics of 95% lean beef German sausages varying in phosphate and added water. **Journal of Food Science**. v. 59, p. 453-455, 1994.

GEISE, J. Developing low-meat products. **Food Technology**. v. 46, n. 4, p. 100-108, 1992.

GEISE, J. Fat, oils and fat replaces. **Food Technology**. v. 50, n. 4, p. 77-83, 1996.

GILBERT, G.A.; SPRAGG, S.P. Iodine Sorption: "Blue Value". In: WHISTLER, R.L. et al. **Methods in Carbohydrate Chemistry**: volume IV – starch. London : Academic Press, 1964. p.168-169.

GÓMEZ, M. H.; AGUILERA, J. M. Changes in the starch fraction during extrusion cooking of corn. **Journal Food Science**. v. 48, p. 378-381, 1983.

GUHA, M., ALI, S. Z.; BHATTACHARYA, S. Twin-screw Extrusion of Rice Flour Without a Die: Effect of Barrel Temperature and Screw Speed on Extrusion and Extrudate Characteristics. **Journal of Food Engineering**. v. 32, p. 251-267, 1997.

HAGENIMANA, A.; DING, X.; FANG, T. Evaluation of rice flour modified by extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**. v. 43, p. 38-46, 2005.

HAMILTON, R. M.; PASCHALL, E. F. Production and uses of starch phosphates; In: **Starch Chemistry and Technology**, ed. R. L. Whistler, v. II, Academic Press, New York, p. 354-356, 1967.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**. v. 7, nov., p. 345-353, 1996.

HUFFMAN, D. L. et al. Development of lean pork sausage products. **Cereal Foods World**. v. 37, p. 439-442, 1992.

ILO, S.; LIU, Y.; BERGHOFER, E. Extrusion Cooking of Rice Flour and Amaranth Blends. **Lebensm-Wiss u-Technology**. v. 32, p.79-88, 1999.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ; **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**; Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos; v. 1; 3^a ed. São Paulo, 1985.

JIMÉNEZ-FLORES, R.; KLIPFEL, N. J.; TOBIAS, J. Ice cream and frozen desserts. In Y.H. Hui, **Dairy Science and Technology Handbook**, volume 2: product manufacturing (pp.57-157). New York: VCH Publishers Inc. 1993.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B. Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resources perspective. **Food Chemistry**. v. 80, p.589-596, 2002.

KHALIL, A. H. Quality characteristics of low-fat beef patties formulated with modified corn starch and water. **Food Chemistry**. v. 68, p. 61-68, 2000.

KIM, J. C.; ROTTIER, W. Modification of aestivum wheat semolina by extrusion. **Cereal Foods World**. v. 64, p. 62-66, 1980.

KIM, H. R.; HERMANSON, A. M.; ERIKSSON, C. E. Structural characteristics of hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. **Starch/Stärke**. v.42, p.418-423, 1992.

KOKINI, J. L.; HO, C. T.; KARWE, M. V. **Food Extrusion Science and Technology**; Marcel Dekker, New York, 1992.

KUSUNOSE, C.; FUJII, T.; MATSUMOTO, H. Role of starch granules in controlling expansion of dough during baking. **Cereal Chemistry**. v. 76, p. 920-924, 1999.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**. v. 36, p. 534-544, 1959.

LEE, Y. E.; OSMAN, E. M. Correlation of morphological changes of rice starch granules with rheological properties during heating in excess water. **Journal of Korean Agricultural Chemical Society**. v. 34, p. 379-385, 1991.

LII, C. Y.; SHAO, Y. Y.; TSENG, K. H. Gelation mechanism and rheological properties of rice Starch. **Cereal Chemistry**. v. 72, n. 4, p. 393-400, 1995.

LIU, H.; ESKIN, N. A. M.; CUI, S. W. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. **Food Hydrocolloids**. v. 17, p. 863-869, 2003.

LOBATO, L. P. et al; Composição Centesimal do Amido de Pinhão: Nativo e Modificado por Fosfatação. In: Anais do XVIII **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Porto Alegre. p. 2586-2589, 2002.

MANSOUR, E. H.; KHALIL, A. H. Characteristics of low-fat beefburger as influenced by various types of wheat fibers. **Food Research International**. v. 30, p. 199-205, 1997.

MERCIER, C. et al. Strutral modification of various starches by extrusion cooking with a twin-screw french extruder; p. 153-170; in: **Polysaccharides in Food**. J. M. V. Blansahard and J. R. Mitchell, eds. Butterworth and Co.: London, 1979.

MEDCALF, D. G.; GILLES, K. A. Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. **Cereal Chemistry**. v.42, p.561, 1965.

MEUSER, F.; GIMMLER, N. Production of starch derivatives using a extruder; In: A. H. GHEE, **Trendes in Food processing**, Singapore Institute of Science and Technology, Singapore, p. 289-303, 1989.

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**. v. 45; p. 347-353, 2001.

NEWPORT SCIENTIFIC METHOD ST-00, Revision 3, November 1998; Developed by A. E. Staley Manufacturing Co., Decatur, IL 62525, USA, 1998.

PADMANABHAN, M.; BHATTACHAYRYA, M. Extrudate expansion during extrusion cooking of foods. **Cereal Foods World**. v. 34, p. 945-949, 1989.

PASCHALL, E. F. Phosphation with organic phosphate salts. In: R. E. L. Whiistler (ed).

Methodos of carbohydrate chemistry, vol. 4, p. 294-296. New York: Academic Press, 1964.

PATON, D.; SPRATT, W. A. Simulated approach to the estimation of degree of cooking of an extruded cereal product. **Cereal Chemistry**. v. 58, p. 216-220, 1981.

PICTRASIK, Z. Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and colour of comminuted scalded sausages. **Meat Science**. v. 51, p. 17-25, 1999.

RECINE, E.; RADAELLI, P. **Obesidade e desnutrição**. NUT/FS/UnB; ATAN/DAB/SPS: Brasília, p. 60, 2003, disponível em <www.saude.gov.br/bvs/publicacoes/obesidade_desnutricao.pdf>, 14 de outubro de 2003.

ROBERTS, S. A.; CAMERON, R. E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation. **Carbohydrate Polymers**. v. 50, p. 133-143, 2002.

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: R. L. Whistler, J. N. Bemiller, & E. F. Paschall (eds), **Starch: chemistry and technology**, p. 311-388. New York: Academic Press., 1984.

SACCHETTI et al. Effects of extrusion temperature and feed composition on the functional, physical and sensory properties of chesnut and rice flour-based salgadinho-like products. **Food Research International**. v. 37, p. 527-534, 2004.

SALAY, E.; CIACCO, C. F. Production and properties of starch phosphates produced by the extrusion process. **Starch/Stärke**. v. 42, p. 15-17, 1990.

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, N. Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches. **Journal of Food Engineering**. v. 64, p. 119-127, 2004.

SBD - **Sociedade Brasileira de Diabetes**. Disponível em <www.diabetes.org.br/aprendendo/contagem_carboidratos/contcarb01.php#caloria>. Acesso em 15 de janeiro de 2006.

SCHIRMER, M. A.; TOLEDO, M. C. F.; REYS, F. G. R. Amido fosfatado de milho. Parte I. Efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico. **Boletim SBCTA**. v. 20, p. 55-66, 1986a.

SCHIRMER, M. A.; TOLEDO, M. C. F.; REYS, F. G. R. Amido fosfatado de milho. Parte II. Obtenção e propriedades. **boletim SBCTA**. v. 20, p. 153-179, 1986b.

SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In: **Methods in carbohydrate chemistry**. c. III, item 28; New York and London; Academic Press, v. 4., p. 107-108, 1964.

SILVA, L. P. et al. **Uso de diferentes metodologias para a determinação de amido resistente em arroz**: um estudo preliminar. 3rd International Temperate Rice Conference, Uruguay, 2003.

SINGH, N.; BAWA, A. S.; SEKHON, K. S. Quality improvement of idli using extruded rice flour. **Journal of Food Science and Technology**. v. 33, p. 291-294, 1996.

SINGH, J. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. v. 81, p. 219-231, 2003.

SIPAHIOGLU, O.; ALVAREZ, V. B.; SOLANO-LOPEZ, C. Structure, physico-chemical and sensory properties of feta cheese made with tapioca starch and lecithin as fat mimetics. **International Dairy Journal**. v. 9, p. 783-789, 1999.

SITOHY, M. Z. et al. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**. v.52, n.4, p.101-105, 2000a.

SITOHY, M. Z. et al. Optimizing the Conditions for Starch Dry Phosphorylation with Sodium Mono- and Dihydrogen Orthophosphate under Heat and Vacuum. **Starch/Stärke**. v.52, n.4, p.95-100, 2000b.

SIVAK, M.N.; PREISS, J. Industrial Applications of starch. em: **Starch: basic science to biotechnology**. Advances in Food Nutrition Research. 41, 163-170, 1998.

SMITH, A. C.; SINGH, N. New applications of extrusion cooking technology. **Indian Food Industry**. v. 15, p. 14-23, 1996.

STAHL, J.A. Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze), 2003, 106 p. Dissertação (**Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

STORCK, C. R.; Uso dietético do arroz, de acordo com variações em medidas de interesse nutricional, 2003, 109 p. Dissertação (**Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

TEDESCO, M.J. et al. **Análises de Solos, Plantas e outros Materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRSG : 1996. 174p. (Boletim Técnico, 5).

TEIXEIRA. M. A. V. Amidos quimicamente Modificados empregados na substituição de gordura em alimentos, 2002, 115 p. Tese (**Doutorado em Ciência dos Alimentos**) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. Swelling and gelatinization of oat starches. **Cereal Chemistry**. v. 73, p. 271-273, 1996.

USDA - **UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE**; Disponível em: <http://www.usda.gov>. Acessado em 10 de dezembro de 2003.

URGS – **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/Alimentus/feira/prcerea/prcerea.htm>. Acessado em 7 de janeiro de 2006.

VANDEPUTTE, G. E. et al. Rice starch. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behavior of granular starch. **Journal of Cereal Science**. v. 38, p. 43-52, 2003.

VARAVINIT, S et al. Effect of Amylose Content on Gelatinization, Retrogradation and Pasting Properties of Flours from Different Cultivar of Thai Rice. **Starch/stärke**. v. 55, p. 410-415, 2003.

VASANTHAN, T. et al. Dietary fiber profile of barley flour as affected by extrusion cooking. **Food Chemistry**. v. 77, p. 35-40, 2002.

WALTER, M. Amido resistente: Metodologia de Quantificação e resposta Biológica em Ratos, 2005, 96 p. Dissertação (**Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2005.

WANG, H. H. et al. Effect of pH, corn starch and phosphates on the pasting properties of rice flour. **Journal of Food Engineering**. v. 46, p. 133-138, 2000.

WANG, Y. J. et al.; Properties and structures of flours and starches from whole, broken, and yellowed rice kernels in a model study. **Cereal Chemistry**. v. 79, n. 3, p. 383-386, 2002.

WEN, L. F.; RODIS, P.; WASSEMAN, B. P. Starch fragmentation and protein insolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. **Cereal Chemistry**. v. 67, p. 268-275, 1990.

YACKEL, W. C.; COX, C. Application of starch-based fat replaces. **Food Technology**. v. 46, n. 6, p. 146-148, 1992.

ZHAI, C. K. et al. Comparative study on nutritional value of Chinese and North American wild rice. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.14. p. 371-382, 2001.

ANEXO A – Resumo do teste de fosfatação para tempo de reação e concentração de reagente utilizado

Concentração do reagente	DIALISADA				NÃO DIALISADA			
	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 7%	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 14%	NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ PO ₄ 6,8%	NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ PO ₄ 13,6%	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 7%	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 14%	NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ PO ₄ 6,8%	NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ PO ₄ 13,6%
Tempo/temperatura	Teor de Fósforo (%)							
20 min/ 155±2°C	0,0431	0,1012	0,0439	0,4783	0,4612	0,4982	0,649	1,0767
30 min/ 155±2°C	0,2465	0,2862	0,2661	0,7973	0,5286	0,5625	0,9895	1,1103
60 min/ 155±2°C	0,4100	0,4169	0,8398	1,0517	0,8873	0,887	0,9274	1,1624
120 min/ 155±2°C	0,4248	0,5131	0,7917	1,1868	0,9093	0,9256	1,0665	1,1994

ANEXO B – Resumo das análises de variância do Experimento I: Modificações físicas e químicas da quirera de arroz

Parâmetro	F	Significância
Umidade	179,207	0,000
Cinzas	54,848	0,000
Fósforo dialisado	1219,453	0,000
Fósforo não dialisado	3247,35	0,000
Diálise nativa	72,00	0,001
Diálise fosfatada	2983,959	0,000
CLAF	577,951	0,000
PI	11,704	0,008
Solubilidade	30,242	0,001
Sinérese refrigeração	18048,1	0,000
Sinérese congelamento	143,151	0,000
Pico de Viscosidade	111,916	0,000
Quebra	81,82	0,000
Viscosidade final	184,97	0,000
Retrogradação	317,82	0,000
Tempo de pico	34,251	0,000

ANEXO C – Resumo das análises de variância do Experimento II: Elaboração de produtos a base de quirera de arroz modificada

Parâmetro	F	Significância
“Salgadinhos”		
Umidade	61,257	0,000
Cinzas	54,848	0,000
PB	0,992	0,424
Gordura	1100,269	0,000
Fibra Total	64,405	0,000
Fibra Solúvel	71,171	0,000
Fibra insolúvel	47,729	0,000
Sódio	62,841	0,000
Cálcio	3,988	0,079
Ferro	0,471	0,646
Aparência	31,659	0,000
Cor	29,289	0,000
Odor	0,768	0,384
Sabor	0,583	0,448
Textura	0,008	0,927
Salsicha		
Textura	5,992	0,000
Sabor	1,239	0,296
Umidade	46,113	0,000
Cinzas	29,780	0,000
Proteína bruta	9,916	0,000
Gordura	126,348	0,000