



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE AGRONOMIA "ELISEU MACIEL"
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROINDUSTRIAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROINDUSTRIAL

MODIFICAÇÕES ÁCIDA E OXIDATIVA DA FARINHA DE ARROZ (*Oryza sativa*, L.) NO DESENVOLVIMENTO DA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

ANA CLARA KLUG TAVARES

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pelotas, sob orientação do Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.

Pelotas
Rio Grande do Sul - Brasil
Junho de 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANA CLARA KLUG TAVARES

MODIFICAÇÕES ÁCIDA E OXIDATIVA DA FARINHA DE ARROZ (*Oryza sativa*, L.) NO DESENVOLVIMENTO DA PROPRIEDADE DE EXPANSÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pelotas, sob orientação do Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias
Co-Orientador: Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer

Pelotas
Rio Grande do Sul - Brasil
Junho de 2005

Dados de catalogação na fonte:
Bibliotecária(o)

XXXX Tavares, Ana Clara Klug

Modificações ácida e oxidativas da farinha de arroz (*Oryza sativa*, L.) no desenvolvimento da propriedade de expansão./Ana Clara Klug Tavares; orientador Alvaro Renato Guerra Dias. – Pelotas, 2005.

82f.

Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Dr. Manoel Artigas Schirmer

Dr. Rui Carlos Zambiasi

Dr. Valter Ruiz

Aos meus Pais, Osmar e Helena, pela oportunidade da vida,
pelo amor, dedicação e incentivo a carreira.

Aos meus irmãos, Aline e João e aos meus padrinhos Santo
Antônio e Nadir.

Ao meu namorado, Elton, pela presença, amor, apoio,
incentivo e companheirismo constante.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias que, mais do que um orientador foi um amigo, um incentivador, um conselheiro. Por compartilhar dos seus conhecimentos técnicos, profissionais e de vida.

Ao Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer que como co-orientador foi um amigo, um conselheiro.

Aos professores do D.C.T.A. e D.C.A. e Biotecnologia, pelos valiosos ensinamentos e convivência agradável. E aos colegas do Programa Andréa Teixeira, Ellen Porto, Fernando Zocche, Mírian Galvão e Sabrina Rodrigues pela convivência.

À família do Laboratório de Grãos, colegas, estagiários, professores e funcionários. Em especial aos colegas/amigos Alexandra Moras, Catia Romano, Daniel Simioni, Elizabete Helbig, Flávio Pereira, Leonor Marini, Márcia Gularte, Mateus Cardoso, Olívia Schwonke, Sandra Raimann e aos estagiários Diego Prestes, Maurício Medronha, Maurício de Oliveira e ao Elton Zanatta o qual foi essencial no processamento das análises e para alcançar os objetivos e concluir a minha dissertação e pelo seu profissionalismo. Ao funcionário Édson Medina pela ajuda na preparação dos reagentes.

Ao IRGA e a Carlos Alberto Fagundes pelo fornecimento de arroz da cultivar Motti e a Embrapa Clima Temperado pela doação do arroz das cultivares Taim e Firmeza. E ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro.

A UFPel, à Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, ao Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial e ao Departamento de Ciência de Alimentos, pelo apoio.

Ao meu namorado Elton Zanatta que com palavras e atitudes de encorajamento e compreensão, sempre fortaleceu meu coração nos momentos mais difíceis.

A minha família, Pais, as pessoas a quem eu devo tudo que sou, aos Irmãos e aos Padrinhos, pelo incentivo e apoio.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a execução deste trabalho, aqui não mencionados, mas não esquecidos.

Acima de tudo, a Deus pela Sua Presença e Seu Zelo por mim em todos os momentos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE APÊNDICES	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Amido	4
2.2 Amidos modificados	11
2.2.1 Amidos oxidados	12
2.2.1.1 Oxidação com hipoclorito de sódio	14
2.2.1.2 Oxidação com peróxido de hidrogênio	15
2.3 Função dos ingredientes no teste do biscoito	19
2.3.1 Farinha de arroz	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 Material	24
3.1.1 Matéria-prima	24
3.1.2 Equipamentos	24
3.2 Planejamento experimental	25
3.2.1 Ação do ácido láctico sobre o teor de amilose e viscosidade das farinhas de arroz	25
3.2.2 Oxidação das farinhas de arroz	25
3.2.3 Ação de diferentes tempos de tratamento com ácido láctico e da oxidação sobre a farinha de arroz Firmeza	25
3.3 Processo de elaboração da farinha	27
3.4 Tratamento da farinha	27

3.4.1 Modificação ácida_____	27
3.4.2 Oxidação das farinhas_____	28
3.5 Métodos analíticos_____	30
3.5.1 Determinação de cinzas_____	30
3.5.2 Determinação de umidade_____	30
3.5.3 Determinação de pH e acidez titulável_____	30
3.5.4 Determinação de proteína bruta_____	31
3.5.5 Determinação de extrato etéreo_____	31
3.5.6 Determinações viscoamilográficas_____	31
3.5.7 Determinação do teor de amilose_____	32
3.5.7.1 Preparo das Soluções_____	33
3.5.7.2 Preparo das Amostras_____	33
3.5.7.3 Preparo da Curva Padrão_____	34
3.5.7.4 Leitura do Espectrofotômetro_____	35
3.5.8 Determinação do conteúdo de carboxila e carbonila_____	35
3.5.9 Avaliação da propriedade de expansão: teste do biscoito_____	37
3.6 Métodos estatísticos_____	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO_____	38
4.1 Caracterização química e propriedades das farinhas de arroz sem tratamento_____	38
4.1.1 Composição química da farinha de arroz_____	38
4.1.2 Características viscoamilográficas_____	39
4.2 Ação do ácido láctico sobre as farinhas de arroz_____	40
4.2.1 Viscosidade da pasta e teor de amilose_____	40
4.3 Oxidação das farinhas de arroz_____	43
4.3.1 Conteúdo de carbonila e carboxila_____	43
4.3.2 Volume específico dos biscoitos e teor de amilose da farinha_____	45
4.3.3 Viscosidade da pasta_____	49
4.4 Ação de diferentes tempos de tratamento com ácido láctico e da oxidação sobre a farinha de arroz Firmeza_____	54
4.4.1 Volume específico e teor de amilose_____	55

4.4.2 Conteúdo de carbonila e carboxila_____	56
4.4.3 Viscosidade da pasta_____	57
5 CONCLUSÕES_____	59
6 REFERÊNCIAS_____	60
7 APÊNDICES_____	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Delineamento experimental da oxidação das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti por peróxido de hidrogênio. _____	26
TABELA 2. Delineamento experimental da ação de diferentes tempos de tratamento com 3% de ácido láctico e da oxidação com peróxido de hidrogênio (concentração de 8% no tempo de ação de 27 horas) ¹ sobre a farinha de arroz Firmeza. _____	27
TABELA 3. Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas. _____	32
TABELA 4. Parâmetros para a preparação da curva padrão de amilose. _____	34
TABELA 5. Composição química das farinhas de arroz das cultivares Taim, Firmeza e Motti. _____	38
TABELA 6. Conteúdo de carbonila (CO), e carboxila (COOH) das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti sem modificação e com modificação ácida seguida de oxidação por peróxido de hidrogênio. _____	44
TABELA 7. Volume específico dos biscoitos e teor de amilose das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti, sem modificação e com modificação ácida, seguida de oxidação por peróxido de hidrogênio. _____	46
TABELA 8. Volumes específicos do teste do biscoito e teor de amilose das farinhas de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, em diferentes tempos de ação do ácido láctico. _____	55
TABELA 9. Conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) da farinha de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, variando o tempo de ação do ácido láctico. _____	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura química da α -D-Glicose segundo projeção de Haworth.	5
FIGURA 2. Seção da molécula de (a) amilose e (b) detalhe da ramificação da molécula, incluindo a numeração dos carbonos de glicose.	6
FIGURA 3. Diagrama da estrutura molecular da amilopectina em forma de clusters.	9
FIGURA 4. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio.	16
FIGURA 5. Fluxograma de oxidação da farinha de arroz.	29
FIGURA 6. Parâmetros viscoamilográficos pelo RVA.	31
FIGURA 7. Curvas de viscosidade das farinhas das três cultivares de arroz (Taim, Firmeza e Motti), onde V_{max} é a viscosidade máxima, V_{min} , a viscosidade mínima e V_f , a viscosidade final.	39
FIGURA 8. Curvas de viscosidade da farinha Taim sem tratamento o e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g ⁻¹ amido b.s. durante uma hora.	41
FIGURA 9. Curva de viscosidade da farinha Firmeza sem tratamento e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g ⁻¹ amido b.s. durante uma hora.	41
FIGURA 10. Curva de viscosidade da farinha Motti sem tratamento e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g ⁻¹ amido b.s. durante uma hora.	42
FIGURA 11. Biscoitos elaborados com farinha oxidada de arroz Motti por peróxido de hidrogênio na concentração de 4% e 8% (H ₂ O ₂ .g ⁻¹ amido b.s.) nos tempos de ação de 5, 21, 27horas.	47
FIGURA 12. Biscoitos elaborados com farinha oxidada de arroz Taim e Firmeza por peróxido de hidrogênio na concentração de 8% (H ₂ O ₂ .g ⁻¹ amido b.s.) no tempo de ação de 27 horas.	48
FIGURA 13. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Taim com 4% de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ .g ⁻¹ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.	51
FIGURA 14. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Taim com 8% de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ .g ⁻¹ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.	51

- FIGURA 15.** Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Firmeza com 4% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h. _____ 52
- FIGURA 16.** Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Firmeza com 8% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h. _____ 52
- FIGURA 17.** Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Motti com 4% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h. _____ 53
- FIGURA 18.** Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Motti com 8% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h. _____ 53
- FIGURA 19.** Curvas de viscosidade da farinha de arroz Firmeza sem tratamento (S. T.) e tratada com ácido nos tempos de 2, 4 e 6 horas, seguida de oxidação com 8% de peróxido de hidrogênio durante 27 horas. _____ 57

LISTA DE APÊNDICES

- APÊNDICE A** - Características Viscoamilográficas e Teor de Amilose das Farinhas de Arroz Taim, Firmeza e Motti sem modificação e com modificação ácida por ação do ácido láctico durante 1 hora. _____ 69
- APÊNDICE B** - Características viscoamilográficas das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti, sem tratamento e com oxidação por peróxido de hidrogênio. _ 70
- APÊNDICE C** - Características viscoamilográficas da farinha de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, variando o tempo de ação do ácido láctico. _____ 71

RESUMO

AUTOR: Química de Alimentos Ana Clara Klug Tavares

TÍTULO: Modificações ácida e oxidativa da farinha de arroz (*Oryza sativa*, L.) no desenvolvimento da propriedade de expansão

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer

Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – DCTA, UFPel, Maio – 2005

No setor alimentício, existe grande interesse na obtenção de matérias-primas que apresentem capacidade de expansão e não contenham glúten. Este trabalho visou o desenvolvimento da propriedade de expansão na farinha de arroz através de modificações ácida e oxidativa do amido, bem como, estudar as características reológicas resultantes. A farinha dos grãos de arroz das cultivares, Embrapa-7 Taim de alto teor de amilose (30,57%), BRS Firmeza de médio teor de amilose (23,06%) e da cultivar Motti de baixo teor de amilose (11,86%), provenientes da safra de 2004, foram submetidas à ação do ácido láctico na concentração de $3\%.\text{g}^{-1}\text{amido b.s (m.m}^{-1})$ no tempo de ação de 1 hora e a oxidação por peróxido de hidrogênio nas concentrações de 4 e 8% $\text{H}_2\text{O}_2.\text{g}^{-1}\text{amido b.s (m.m}^{-1})$ nos tempos de oxidação de 5, 21 e 27 horas, sob temperatura controlada de aproximadamente 40°C. Avaliou-se também o efeito do tempo exposição de 2, 4 e 6 horas da farinha de arroz Firmeza ao ácido láctico a $3\%.\text{g}^{-1}\text{amido b.s (m.m}^{-1})$ visando intensificar a oxidação. Foram analisados o teor de amilose, comportamento viscoamilográfico (RVA), conteúdo de carbonila e carboxila e a capacidade de expansão pelo teste do biscoito. Concluiu-se que: Farinhas de arroz com diferentes teores de amilose apresentaram comportamentos diferenciados quando submetidos à modificação ácida e oxidativa, sendo estas mais intensas nas farinhas que apresentam menor teor de amilose; A modificação ácida seguida de oxidação da farinha de arroz da cultivar Motti proporcionou o desenvolvimento da capacidade de expansão por ocasião do forneamento. Os melhores resultados para o volume dos biscoitos foram obtidos quando a concentração do oxidante foi de 8% e o tempo de reação de 27 horas; A modificação das farinhas de arroz com ácido láctico promoveu uma redução no teor de amilose e da viscosidade das pastas, com exceção da viscosidade máxima da farinha de arroz da cultivar Motti, e que; O aumento do tempo de reação do ácido láctico a partir de 1 hora a $3\%.\text{g}^{-1}\text{amido b.s}$ seguido de oxidação promove alterações nas características químicas e reológicas da farinha de arroz Firmeza, não possibilitando o desenvolvimento da capacidade de expansão.

Palavras-chave: Arroz, Farinha arroz, farinha arroz modificada, expansão, Taim, Firmeza, Motti.

ABSTRACT

AUTHOR: Food Chemistry Ana Clara Klug Tavares

TÍTULO: Modifications acid and oxidated of the flour rice (*Oryza sativa*, L.) in the development of the expansion property.

ADVISOR: Alvaro Renato Guerra Dias

CO-ADVISOR: Manoel Artigas Schirmer

Department of Science and Agroindustrial Technology – DCTA, UFPel, May - 2005

In the food sector, great interest in the raw material attainment exists that presents expansion capacity and they do not contain gluten. This work aimed at the development of the expansion property of rice flour through acid and oxidized the modifications of the starch, as well as, to study the rheological and chemistry characteristics. The flour of the rice grains of Embrapa-7 Taim with high index of amylose (30,57%), BRS Firmeza middle content of amylose (23,06%) and Motti with low amylose index (11,86%), varieties proceeding from the 2004 harvest, they had been submitted to the action of the lactic acid in the 3% concentration.g⁻¹ starch b.s (m.m⁻¹) by action time of 1 hour and the hydrogen peroxide oxidation at concentrations of 4 and 8% H₂O₂.g⁻¹ starch b.s (m.m⁻¹) at the oxidation times of 5, 21 and 27 hours, under controlled temperature of approximately 40°C. The time effect of 2, 4 a 6 hours of the rice flour Firmeza was also evaluated by exposure to the lactic acid 3%.g⁻¹ starch b.s. (m.m⁻¹) aiming at to intensify the oxidation. The amylose content, viscoamilograph behavior (RVA), carbonyl and carboxyl content and the expansion capacity by the biscuit test was also evaluated. One concluded that: Rice flours with different amylose contents had presented behaviors differentiated when submitted to the acid and oxidative modification, being the most intense ones in the flours that presented minor amylose content; The modification of rice flours with lactic acid promoted a reduction in the amylose content and the dough viscosity, with exception of the maximum viscosity of the rice flour Motti variety, and that; The acid modification followed by oxidation of the rice flour Motti variety provided the development of the expansion capacity for occasion of the oven cook. The best ones resulted for the volume of biscuits had been gotten when the concentration of the oxidant was 8% and the reaction time of 27 hours; The increase of the reaction time of lactic acid from 1 hour 3%.g⁻¹ starch hb.s followed of oxidation promotes alterations in the chemical and reological characteristics of the rice flour Firmeza, no making possible the development of the capacity expansion.

Word-key: rice, rice flour , modified rice flour, expansion, Taim, Firmeza e Motti.

1 INTRODUÇÃO

O arroz ocupa posição preponderante no sistema alimentar mundial, pois mais da metade da população depende deste cereal como seu alimento básico, especialmente na Ásia, onde se encontram 58% da população, que produz e consome mais de 90% do arroz produzido no planeta. Ainda que o consumo e a produção de arroz estejam concentrados nos países asiáticos, o Brasil ocupa, atualmente, o terceiro lugar em área cultivada e continua sendo grande consumidor, atingindo cerca de 10 milhões de toneladas anuais produzidas (CONAB, 2001). Pelotas é o maior centro beneficiador de Arroz da América Latina, industrializando aproximadamente 25% da produção do Rio Grande do sul e 7% da produção do país, com mais de 20 indústrias de beneficiamento instaladas (JARDIM, 2000).

O grão de arroz pode ser consumido na forma de grão integral ou esbramado, ou na forma de grãos polidos, parboilizados ou não parboilizados. O alto índice de grãos quebrados durante o processo de beneficiamento de arroz, aliado à seu baixo valor comercial, fazem com que a indústria e os órgãos de pesquisa se voltem para a busca de uma utilização de maior importância econômica e comercial para os grãos quebrados, transformando-os em subprodutos em insumos para a fabricação de produtos com maior valor agregado.

Uma alternativa consiste na utilização dos grãos quebrados na produção de farinha de arroz, podendo a vir substituir, parcial ou totalmente, a farinha de trigo em alguns produtos de importância comercial, como pães, biscoitos e massas. Essa possibilidade pode atender a vários interesses, como agregar valor a um subproduto bastante disponível no Brasil, reduzir os gastos de divisas do País na importação de trigo, bem como de colocar no mercado um produto de qualidade e que pode ser utilizado por uma faixa especial de consumidores, os portadores de alergia gastrointestinal ao glúten, chamada de doença celíaca.

Nos grãos de arroz, os carboidratos, proteínas e lipídios, constituem cerca de 98% da matéria seca. Este percentual pode variar com o processamento do grão, mas independente deste, os carboidratos são os maiores constituintes, sendo o amido o componente majoritário. Os percentuais dos demais constituintes diminuem da periferia para o centro do grão (HOSENEY, 1991; MARTINEZ y CUEVAS, 1989).

O amido é constituído por dois polímeros, a amilose e a amilopectina, e no grão de arroz esta proporção é de 1:3 (MANDARINO, 1994). A amilose geralmente se apresenta como uma molécula de cadeia linear de unidades de D-glucopiranoses unidas por ligações glicosídicas α 1-4, conferindo um estrutura helicoidal, embora evidências indiquem a existência de componentes não lineares. Já a amilopectina, polissacarídeo ramificado, além das ligações glicosídicas α 1-4, também contém ligações D-glucopiranoses α 1-6, apresentando com isso cadeia maior. Devido às diferenças conformacionais, amilose e amilopectina apresentam propriedades, características e aplicações distintas (TAKEDA *et al.*, 1993). As proporções entre elas dependem da origem do amido e é em função delas que há diferenças nas características dos amidos oriundos de fontes vegetais distintas. A amilose é parcialmente solúvel em água e apresenta baixa estabilidade em solução. A amilopectina é solúvel e estável em soluções aquosas (MANDARINO, 1994).

Visando atender as várias demandas para produtos amiláceos que apresentem propriedades funcionais específicas, o amido processado industrialmente pode ser modificado enzima, física ou quimicamente, sendo que na maioria das modificações químicas do amido, normalmente referidas como derivatizações químicas, a forma granular é mantida e grupos hidroxilas são parcialmente substituídos produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos aniônicos e catiônicos. Outros tipos de derivatizações químicas incluem oxidação, ligação cruzada e o **grafting** (VAN DER BURGT *et al.* 2000). Uma grande quantidade de amidos modificados é usada nos setores alimentícios e não alimentícios com perfis de aplicação direcionados empiricamente (ROPER, 1996).

A propriedade de expansão das matérias-primas alimentícias possui ampla utilização na indústria de alimentos. Ela é normalmente obtida mediante a utilização de trigo, devido ao seu sistema protéico característico, o glúten. A obtenção de produtos de panificação que apresentem expansão e que não contenham glúten é uma busca constante da indústria alimentícia, que obteve sucesso mediante a utilização do processo de extrusão de amidos e farinhas. Outro processo bem mais restrito que oferece a possibilidade de se obter expansão é a fermentação e secagem solar do amido de mandioca e araruta. Uma proposta que vem sendo estudada para esta finalidade é a modificação física ou química do amido, um polissacarídeo, abundante em cereais e tubérculos. O amido de mandioca, quando fermentado e seco ao sol, dá origem a um produto conhecido como “polvilho azedo”, utilizado na fabricação de biscoitos de polvilho, que apresenta expansão quando submetido ao forneamento.

Entretanto, a produção de polvilho é realizada de forma empírica e dependem das condições climáticas, resultando em um produto desuniforme, com difícil padronização. Os fatores que interferem no desenvolvimento da capacidade de expansão do polvilho azedo estão sendo mais intensamente investigados como objetivo de substituir e/ou abreviar algumas etapas da sua produção.

Estudos recentes demonstraram que as duas etapas imprescindíveis na produção de polvilho azedo, a fermentação e a secagem solar podem ser substituídas por uma modificação ácida (PLATA-OLVIEDO, 1991) e por uma oxidativa seguida de secagem artificial (DIAS, 2001), respectivamente.

Este trabalho objetivou o desenvolvimento da propriedade de expansão na farinha de arroz através de modificações ácida e oxidativa, bem como, estudar as alterações químicas e reológicas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Amido

Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, enquanto que fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). Segundo a Legislação brasileira o produto deverá ser designado amido ou fécula, seguido do nome do vegetal de origem. Os amidos e féculas são denominados de amidos naturais ou nativos, para se diferenciar dos amidos modificados (RIQUEZAS, 2004).

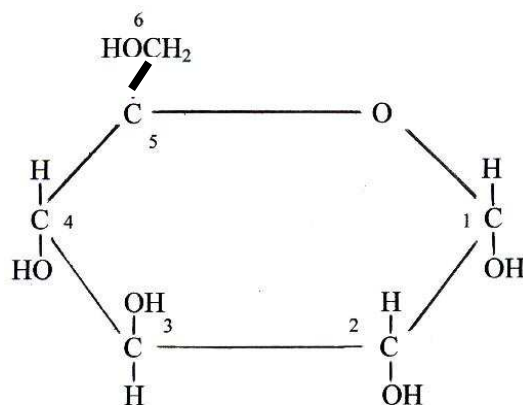
O amido está presente na maioria dos vegetais, com a função inicial de armazenar energia coletada pela fotossíntese. A principal razão para a conversão fotossintética de açúcar em amido é que esta forma de armazenamento é vantajosa para a planta, pois a molécula de amido é insolúvel em soluções aquosas, à temperatura ambiente e, dessa maneira, não provoca desbalanço osmótico, como o açúcar armazenado em grandes quantidades. Quando há a produção de amido este é empacotado em pequenos grânulos que variam de tamanho em função da fonte (mandioca, milho, batata, etc.) (AMIDOS, 2004). O amido constitui de 50% a 65% do peso das sementes de cereais secos, e até 80% da matéria seca dos tubérculos (CARBOIDRATOS, 2004).

Os amidos formam dispersões coloidais, e quando uma suspensão de amido em água fria for acrescentada à água fervente, sob agitação, os grânulos opacos se dilatarão e finalmente se romperão, produzindo-se uma mistura translúcida. Se essa dispersão coloidal for razoavelmente concentrada, formará um gel duro ao esfriar (CARBOIDRATOS, 2004).

O amido, polissacarídeo que consiste de resíduos de α -D-glicose, pode ser considerado uma homoglicana (ou homopolissacarídeo); entretanto, estruturas

hierarquicamente complexas devem ser consideradas no grânulo de amido (BULÉON et al., 1998 apud FUNDAÇÃO CARGIL, 2001).

No amido, os carbonos recebem numeração de 1 a 6, como se apresenta na Figura 1 segundo a projeção de Haworth. Essas numerações facilitam a compreensão das propriedades e reatividade do amido.

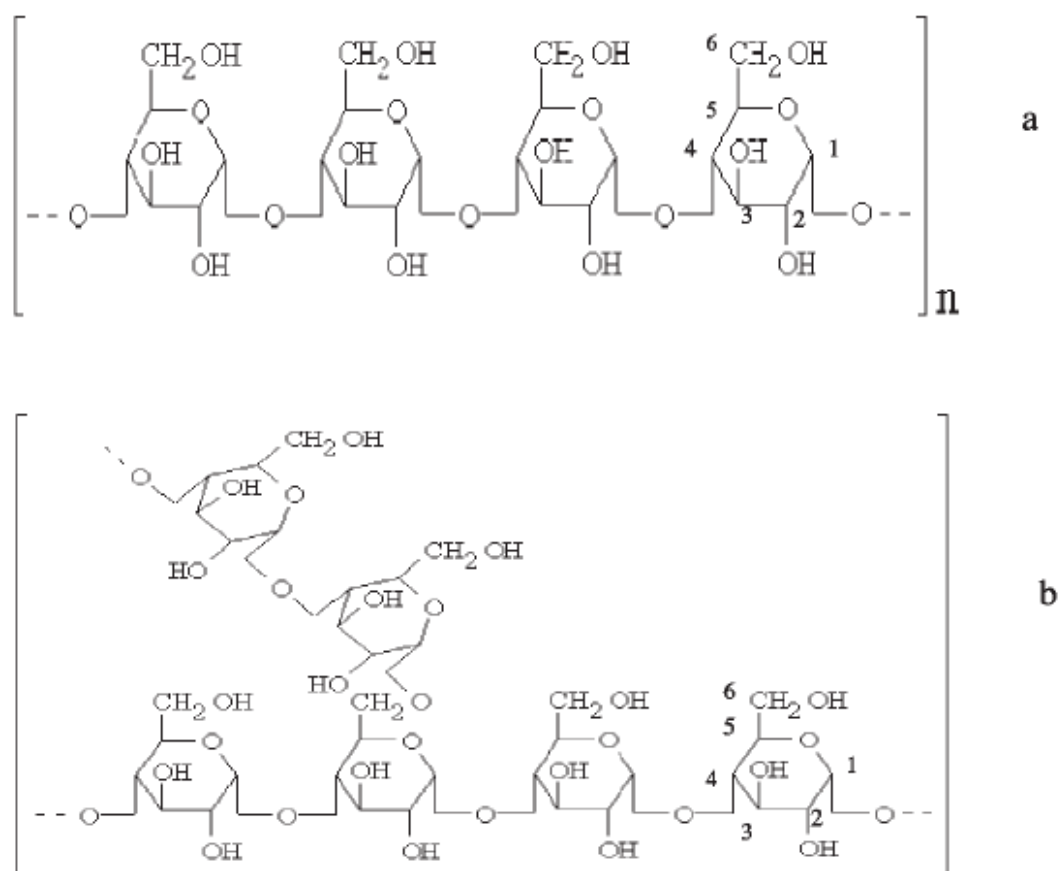


Fonte: Swinkels, (1985).

FIGURA 1. Estrutura química da α -D-Glicose segundo projeção de Haworth.

O amido é composto basicamente por dois tipos de macromoléculas: amilose e amilopectina (Figura 2). O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991). A proporção entre amilose e amilopectina é variável com a fonte botânica, o que confere características específicas à pasta de amido, em média 25% da primeira e 75% da segunda. Em determinados amidos céreos ou glutinosos a proporção de amilose pode ser pequena (menos de 6%) ou nula. Ambas frações possuem alto peso molecular e primariamente ligações α 1-4, porém, a amilopectina, por apresentar estrutura ramificada liga-se, também, através da ligação α 1-6. Várias estruturas das plantas são capazes de sintetizar amido, como a folha, o caule, raízes e grãos. No entanto, somente alguns vegetais possuem a capacidade de sintetizar amido em quantidade suficiente para ser passível de extração comercial, destacando-se os tubérculos, as raízes e os grãos (CARBOIDRATOS, 2004).

A caracterização das frações de amilose e amilopectina tem sido feita após solubilização e fracionamento do amido (solubilização em Dimetil-sulfóxido, por exemplo). De maneira clássica, essas moléculas podem ser caracterizadas pelo grau de polimerização (GP), e presença de ramificação, o que afeta a capacidade de ligação com o iodo e a susceptibilidade a enzimas assim como a viscosidade intrínseca (FUNDAÇÃO CARGIL, 2001). Sabe-se que a interação de cadeias lineares de amilose com o iodo gera um complexo de inclusão, no qual as moléculas de iodo ocupam a cavidade central da hélice do polissacarídeo, com a formação de cor de absorção máxima em comprimentos de onda entre 620 e 680nm. No caso da amilopectina, a interação com iodo resulta em absorção máxima na região entre 530 e 555nm (FUNDAÇÃO CARGIL, 2001).



Fonte: Adaptado de Wurzburg (1986b).

FIGURA 2. Seção da molécula de (a) amilose e (b) detalhe da ramificação da molécula, incluindo a numeração dos carbonos de glicose.

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por unidades de D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$ com um pequeno número de ramificações (BULÉON et al., 1998; CURÁ et al., 1995; FONTAINE et al., 1993; FRENCH, 1973,1984; GALLIARD, 1987; HIZUKURI et al., 1981, WURZBURG, 1986a, 1986b). Seu grau de polimerização (GP) é controverso e parece ser dependente do vegetal de origem e do estágio de crescimento (FRENCH, 1984). Buléon et al. (1998) destacam que existem nos grânulos de amido moléculas de amilose estritamente lineares e outras que apresentam ramificações. Quando o amido é lixiviado e ligeiramente aquecido acima de sua temperatura de gelatinização, a amilose solubilizada é essencialmente linear. Os autores comentam que estudos têm demonstrado um comportamento similar entre as amiloses quando em solução. A amilose, cujas moléculas apresentam tendência de se associarem, precipitando-se na solução, cristaliza-se facilmente de uma solução de amido após a gelatinização, pela retrogradação, na forma de géis de amido. Independentemente de serem lineares ou não, a amilose apresenta a mesma reação com iodo, diferenciando-se da amilopectina.

A molécula de amilose se apresenta na forma helicoidal e em função da formação de hélices, os filmes e fibras formados são mais elásticos que aqueles formados por moléculas de celulose (WHISTLER & BEMILLER, 1997). O interior da hélice apresenta caráter lipofílico, contendo predominantemente átomos de hidrogênio, enquanto os grupos hidroxil permanecem na parte externa.

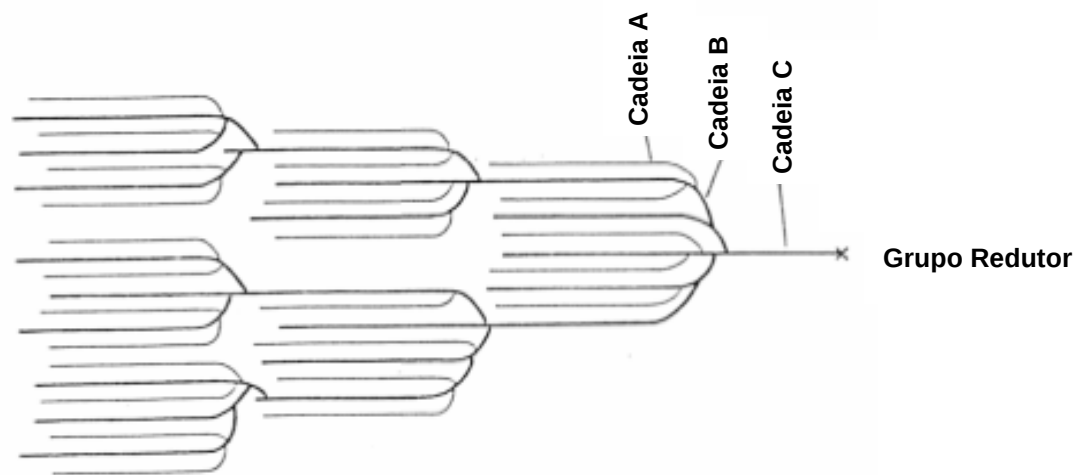
A grande maioria dos trabalhos que reportam o teor de amilose de amidos, na realidade refere-se ao teor de amilose aparente. A amilose estimada é denominada amilose aparente devido à ocorrência de amiloses de cadeias curtas que subestimam o teor de amilose, e amilopectinas de cadeias ramificadas externas mais longas que superestimam este teor (SHANNON & GARWOOD 1984). Kasemsuwan et al. (1995) observaram que cadeias ramificadas longas de amilopectina interagem com o iodo resultando em maior afinidade do amido pelo iodo. Assim amilopectinas contendo cadeias ramificadas longas superestimam o teor de amilose no amido quando este é determinado por titulação com iodo pelo método *blue value* (JANE et al., 1999). No entanto, muitos autores se referem ao teor de amilose aparente como sendo aquele obtido de amidos que não foram previamente desengordurados. Os lipídios estão

presentes, principalmente junto ao amido de cereais, diferindo em quantidade e tipo. Assim, amido de milho contém apenas pequenas quantidades de ácidos graxos livres, enquanto amido de arroz contém lisolecitina; o teor de lipídios é muito baixo em cereais cerosos e mais elevado em amidos com altos teores de amilose (MORRISON, 1995).

A amilopectina consiste em uma molécula altamente ramificada formada por unidades de D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$ e com 5 a 6 % de ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificação (BULÉON et al., 1998; FRENCH, 1984; LINEBACK, 1984). É composta por centenas de cadeias curtas de $(1\rightarrow4)$ - α -D-glucanas que são interligadas pelas ligações $\alpha(1\rightarrow6)$. A amilopectina apresenta um grau de polimerização de cerca de $10^4 - 10^5$, peso molecular da ordem de $(50-500)\times 10^6$ e comprimento das ramificações variável, mas é comum apresentarem entre 20 a 30 unidades de glicose (BILIADERIS, 1991; WURZBURG, 1986b). Em presença de iodo a amilopectina confere coloração avermelhada, e sendo estável em soluções aquosas diluídas (BILIADERIS, 1991).

A estrutura detalhada de amilopectina tem sido assunto de pesquisas durante os últimos anos. Vários modelos estruturais têm sido propostos para explicar o modo das cadeias unitárias arranjam-se para proporcionar estrutura altamente ramificada (FRENCH, 1984; MANNERS & MATHESON, 1981).

Segundo Hosney (1991) a molécula de amilopectina apresenta três tipos de cadeia: cadeias "A", compostas por glicose com ligações $\alpha 1\rightarrow 4$; cadeias "B" , de glicoses com ligações $\alpha 1\rightarrow 4$ e $\alpha 1\rightarrow 6$; e cadeias "C", de glicoses com ligações $\alpha 1\rightarrow 4$ e $\alpha 1\rightarrow 6$ e mais um grupo redutor. Por assim, cadeias "A" não apresentam ramificações; cadeias "B" apresentam; e a cadeia "C" está ramificada e, além disso, possui um único grupo redutor da molécula. Como pode ser observado na Figura 3.



Fonte: Eliasson et al. (1987)

FIGURA 3. Diagrama da estrutura molecular da amilopectina em forma de clusters.

Para Bobbio e Bobbio (1992) o teor de amilose no grão de arroz é considerado baixo quando inferior a 20%, médio quando se situa entre 20 e 25% e alto quando superior a 25%. Já para Martinez e Cuevas (1989), o teor é considerado baixo se inferior a 22%, médio entre 23% e 27% e alto quando superior a 28%.

O teor de amilose é o principal determinante das características culinárias do arroz. As alterações que passa o amido ao ser aquecido com água são responsáveis pelas suas características de viscosidade e textura. A temperatura de gelatinização é medida pela temperatura na qual 90% dos grânulos de amido são gelatinizados ou inchados irreversivelmente em água quente, podendo variar entre 55 a 79°C. Ao se aquecer o amido em presença de água, a elevação gradual da temperatura promove ruptura das pontes de hidrogênio, incorporando moléculas de água entre as moléculas de amilose e amilopectina. Essas moléculas passam a ocupar os espaços vazios no interior dos grânulos, provocando seu intumescimento, até arrebentarem (GUIMARÃES, 1989).

O uso do amido nativo é muito diversificado. No Brasil ocorre, principalmente, em indústrias alimentícias, além de metalúrgica, mineração, construção, cosmética, farmacêutica, papel e papelão, têxtil, e outras. O uso de amidos modificados no Brasil é

focalizado na indústria de papel e papelão, com menos de 10% sendo destinados à indústria de alimentos (RIQUEZAS, 2004).

O uso de amidos e féculas, nativos ou modificados em alimentos é regulado pela legislação, que define os chamados índices técnicos. Os níveis de fécula de mandioca modificada em produtos tipo iogurte e creme azedo estão na faixa de 1% a 5% (RIQUEZAS, 2004).

O amido de arroz tem o menor tamanho de partícula dentre os amidos comerciais. O grânulo médio do amido do arroz mede entre 2-8 microns. Um grânulo menor significa uma concentração muito mais elevada das partículas em uma área específica, além de uma superfície específica muito maior. Esta qualidade faz com que o amido de arroz adsorva mais compostos em sua superfície, tal como saborizantes e emulsificantes. O amido do arroz é conhecido também por ter a cor mais branca de todos os amidos. A partícula branca muito fina produz revestimentos lisos, lustrosos quando usada como um revestimento para confeitos (RICE STARCH, 2004).

Uma característica importante do amido de arroz é sua alta digestibilidade. A literatura cita taxas de digestibilidade entre de 98 a 100%, o que significa que o amido de arroz é amido mais facilmente digerido. Esta digestibilidade, junto ao fato de ser totalmente hipoalergênico, é uma das razões principais do arroz ser usado extensivamente em alimentos infantis em alimentos dietéticos especiais (RICE STARCH, 2004).

Amilose é geralmente encontrada em maior concentração no grão de arroz longo, o que faz com que estes grãos depois de cozidos tornem-se macios e com uma tendência baixa de se aderir. Os grãos crus, com um índice elevado de amilose, apresentam aparência de translúcido (MAEDA & CEREDA, 2001; RICE STARCH, 2004)

Devido sua linearidade, a amilose apresenta grande resistência à quebra de sua cadeia, formando em muitos alimentos uma camada protetora. Essa característica sugere que amidos ricos em amilose, possuem menor elasticidade e capacidade de retenção de água, sendo apropriados para fabricação de biscoitos, filmes plásticos biodegradáveis, papéis, dentre outros (RADLEY, 1976).

Amilopectina é encontrada em quantidades mais elevadas nos grãos de arroz médio, no curto, no jasmine e no arroz ceroso ou glutinoso. Depois da cocção este tipo de arroz tem a tendência de se aderir e quando cru tem aparência opaca (RICE STARCH, 2004). Devido suas ramificações, tem a capacidade de absorver água, formando géis quando aquecido. Essa característica sugere que amidos ricos em amilopectina são elásticos e apropriados para fabricação de produtos alimentícios como pães, massas, pudins, flans, iogurtes, doces em pasta, dentre outros (RADLEY, 1976).

2.2 Amidos modificados

As modificações do amido podem ser divididas em físicas, químicas, enzimáticas e combinadas (RIQUEZAS, 2004).

A geleificação, e a posterior eliminação da umidade do amido, permitem a obtenção de amidos pré-geleificados e solúveis em água, consistindo em base para elaboração de alimentos previamente preparados (RIQUEZAS, 2004).

Os amidos podem ser ácido-modificados para reduzir a viscosidade e serem utilizados nas indústrias têxteis, de papel e de alimentos. Os amidos modificados oxidados, com características de géis claros e de baixa viscosidade a quente, são usados na elaboração de doces de goma mais claros e mais suaves (RIQUEZAS, 2004).

A modificação ácida é o meio mais antigo de modificação, sendo conhecidos como amidos *lintnerizados* ou de Naegeli. Durante a modificação ácida, o ácido penetra livremente pelas partes amorfas do grânulo de amido, e hidrolisa as ligações glicosídicas. O efeito principal do ácido é reduzir o peso molecular das moléculas de amido, deixando intacta a estrutura cristalina do grânulo. Por aquecimento em água, os grânulos modificados, se fragmentam mais e incham menos. A temperatura de gelatinização aumenta, possivelmente porque as cadeias amorfas não podem auxiliar na fusão das áreas cristalinas. Como consequência do tratamento ácido, a viscosidade da pasta é muito inferior à do amido natural. Como as cadeias do amido que restam são menores, tendem a associarem-se umas com as outras com mais facilidade, formando

um gel rígido ao resfriar-se. Como exemplo de aplicação desses géis têm-se as balas de goma e outras guloseimas com esta consistência (HOSENEY, 1991).

Processos enzimáticos dão origem as dextrinas, maltose, glicose e açúcares mais ou menos complexos com diferentes graus de doçura e aderência. As dextrinas são as bases para fabricação de colas e a maltose e glicose são versáteis, sendo usadas em alimentos e bebidas, fermentadas ou não (RIQUEZAS, 2004).

As modificações ácida e enzimática do amido têm sido estudadas e largamente utilizadas para a obtenção de uma série de produtos, aplicadas principalmente na área de tecnologia de alimentos. Um produto bastante utilizado na culinária brasileira e de países da América do Sul é o amido fermentado de mandioca, comumente chamado de “polvilho azedo”, que possui características muito peculiares que lhe confere propriedades tecnológicas diferenciadas, em particular, sua capacidade de expansão, necessária para a produção de biscoitos de polvilho, produto tipicamente brasileiro e de grande aceitação (CEREDA, 1973; CIACCO & CRUZ, 1982). Entretanto, estudos recentes vêm demonstrando que o amido de mandioca passa por mais de um tipo de modificação tendo como reagente a ação solar e a oxidação (DIAS, 2001).

2.2.1 Amidos oxidados

São produzidas grandes quantidades de amidos oxidados (geralmente tratados com hipoclorito) que são utilizados principalmente em modificações não alimentares, como para engomar roupas e fabricação de papel. Também são utilizados em vários produtos de panificação e para melhorar a adesividade de produtos carneos.

A oxidação de amidos implica na transformação dos grupos hidroxila, localizados nos carbonos C-6, C-3, C-2 e C-4 (grupo terminal não redutor), da unidade glicopiranosil a grupos carboxila, cetona ou aldeído, e dos grupos aldeídicos (C-1) terminais redutores do amido em grupos carboxila. Geralmente, o grupo aldeído (C-1) é mais rapidamente oxidado que os grupos hidroxila. Devido a pouca quantidade de grupos terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) em relação aos grupos hidroxila dos carbonos C-6, C-3 e C-2, a oxidação destes últimos, muito provavelmente,

desempenham um papel importante na determinação das propriedades dos amidos oxidados (WURZBURG, 1986).

Dependendo do agente oxidante e das condições da reação podem preferencialmente ser introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona. Em condições ótimas de reação o hipoclorito de sódio introduz principalmente grupos carboxila (BORUCH, 1985; HULLINGER, 1964; RADLEY, 1976; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; WURZBURG, 1986), a água de bromo introduz principalmente grupos cetonas (ZIDERMAN & BEL-AYCHE, 1973; TORNEPORT et al., 1990), enquanto que o ácido periódico ou periodatos introduzem exclusivamente grupos aldeídos (GUTHRIE, 1961; MEHLTRELLER, 1967; RADLEY, 1976; RUTENBERG & SOLAREK, 1984; WURZBURG, 1986). Entre os agentes oxidantes, o hipoclorito de sódio e o ácido periódico ou periodatos são os mais usados pela indústria.

O ácido periódico ou os periodatos oxidam quase que especificamente os grupos hidroxila dos carbonos 2 e 3 da unidade glicopiranosil dos amidos, com simultânea quebra da ligação carbono-carbono, introduzindo dois grupos aldeídos na unidade glicopiranosil (MEHLTRELLER, 1967; WURZBURG, 1986). Uma pequena quantidade do ácido periódico ou do periodato é consumida na oxidação dos grupos terminais redutores e não redutores do amido (MEHLTRELLER, 1964). Por conveniência estes amidos são chamados de amidos dialdeídos.

Em grande escala, a oxidação do amido com o ácido periódico ou periodato é feita em meio ácido (pH 1,2 a 1,6) a temperaturas de 32 a 38°C, por 3 horas, usando-se uma proporção molar de ácido periódico/amido de 1:1. Nestas condições a oxidação é muito alta, atingindo-se um grau de 90% (90 unidades dialdeído por 100 unidades glicopiranosil) na primeira hora e de 95% na terceira hora. Um grau 90% de oxidação é representativo dos amidos dialdeídos comercializados (MEHLTRELLER, 1967).

A oxidação acontece na superfície e na região amorfa do grânulo de amido causando quebra gradual da região cristalina. Com o incremento da oxidação observa-se diminuição na birrefringência do grânulo de amido, sendo que os amidos com 80 a 100% de oxidação não apresentam a birrefringência. Para um nível de oxidação de 20%, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima do qual observa-se

diminuição da cristalinidade, tornando-se totalmente amorfo acima de 80% de oxidação (GUTHRIE, 1961).

2.2.1.1 Oxidação com hipoclorito de sódio

A oxidação de amido por hipoclorito é uma das mais usadas reações desenvolvidas para modificação do amido. As primeiras citações desta reação parece ser uma patente feita por Samuel Hall em 1821, descrito na “Improvement in the Manufacture of Starch” (SCALET & SOWEL, 1967).

A oxidação com hipoclorito de sódio é realizada em meio alcalino, introduzindo no amido, preferencialmente, grupos carboxilas e uma pequena quantidade de grupos carbonila. A oxidação acontece aleatoriamente nos grupos terminais redutores (C-1) e não redutor (C-2) e nos grupos hidroxila dos carbonos C-2, C-3 e C-6. No entanto, o ataque se localiza nas hidroxilas dos carbonos C-2 e C-3, rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de grupos aldeídos intermediários em ambos os carbonos, os quais imediatamente são oxidados a grupos carboxila, resultando em amidos 2,3 dicarboxilas (RADLEY, 1976 B; WURZBURG, 1986).

No processo de oxidação com hipoclorito ocorre a despolimerização pela oxidação da ligação glicosídica ou pela degradação alcalina dos grupos carbonilas intermediários (HULLINGER, 1964). O grau de oxidação e despolimerização dependem da intensidade do tratamento. Em geral, com aumento da concentração de hipoclorito observa-se redução do número médio do grau de polimerização (CHUNG & SEIB, 1991; FLOOR et al., 1989; NIEUWENHUIZEN et al., 1985), do número médio do peso molecular (ALI & KEMPF, 1986; FLOOR et al., 1989), da viscosidade intrínseca e inerente (CHUNG & SEIB, 1991; WURZBURG, 1986), da temperatura de gelatinização (BORUCH, 1985), do teor de amilose determinado através da complexação com o iodo (BORUCH, 1985; CHUNG & SEIB, 1991; FISCHER & PILLER, 1978; FORSEL et al., 1995; HAN & AHN, 1997; WURZBURG, 1986).

Segundo Dias (2001), a oxidação por hipoclorito de sódio da fécula de mandioca promoveu uma queda na viscosidade da pasta. Em condições mais drásticas de tratamento e viscosidade mínima e final, foram as mais afetadas e apresentaram valores próximos. Em relação ao teste de expansão do biscoito, este autor verificou que a oxidação foi mais intensa com concentração de cloro ativo de 1,5%, o pH de 6,8 e a temperatura de 40°C, proporcionando assim uma diminuição do volume e extravasamento do interior dos biscoitos.

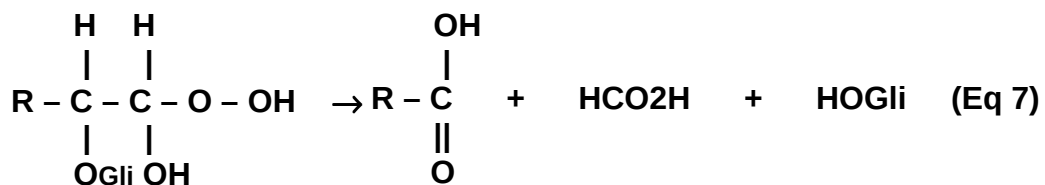
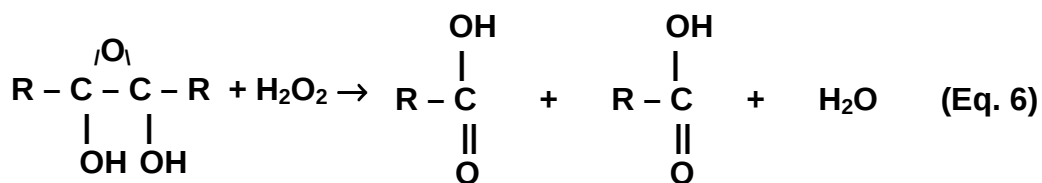
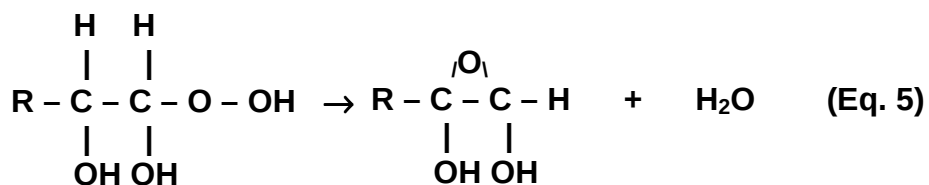
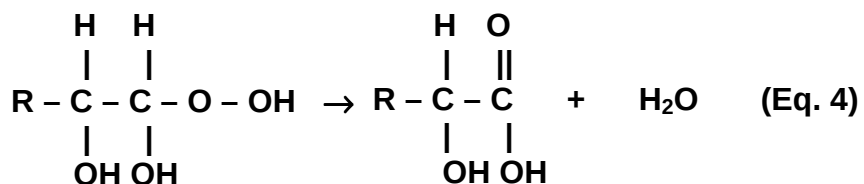
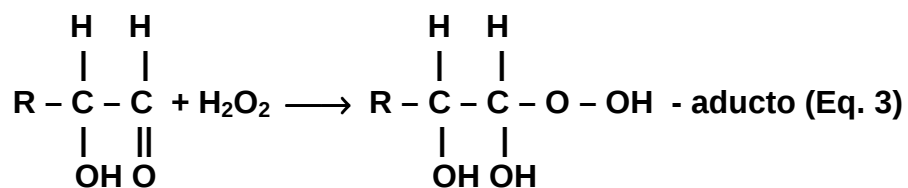
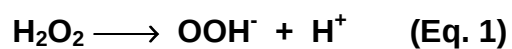
2.2.1.2 Oxidação com peróxido de hidrogênio

A oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas em virtude da complexidade das reações frente às modificações ocorridas no meio e no substrato (FLOOR et al., 1989; ISBELL & FRUSH, 1987; PAROVUORI et al., 1995).

Isbell & Frush (1987) empregaram peróxido de hidrogênio, peróxido de bário, e peróxido de sódio na oxidação de celobiose, lactose, maltose, melibiose e gentibiose, e observaram que a oxidação gerou uma série de subprodutos, dependendo do tipo de substrato. A celobiose, lactose e maltose, fornecem açúcares simples e o ácido D-eritrônico. A melibiose e gentibiose fornecem galactose e glicose, respectivamente, mais o ácido glicônico. Os autores relataram ainda que a reação com peróxido de hidrogênio em meio alcalino foi a mais eficiente no processo oxidativo, porém, os mecanismos de ação do peróxido de hidrogênio sobre o amido são complexos e variam conforme as condições do meio, do oxidante e do tipo de carboidratos. Em condições ácidas em ausência de catalisador não ocorre reação, já em meio alcalino os carboidratos livres ou potencialmente livres são reativos.

Na **Figura 4** são apresentados, resumidamente, alguns mecanismos da reação de oxidação de amido com peróxido de hidrogênio.

De maneira geral, ocorre primeiramente a formação do íon hidroperóxido (**Eq.1**) que em reações posteriores reage com o peróxido de hidrogênio, formando o radical hidroxil, radical hidroxiperóxido e ânion hidroxil (**Eq. 2**). O ânion também forma aductos com os grupos carbonilas do substrato (**Eq. 3**). No decorrer da reação as pontes “O-O” são rompidas, e os aductos são decompostos.



Fonte: Isbell & Frush (1987).

Figura 4. Mecanismos de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio.

Parovuori et al. (1995) oxidaram o amido de batata com peróxido de hidrogênio sob diferentes condições de pH, de catalisador e de tempo de reação. Dispersões de 42% de amido foram adicionadas de soluções contendo 0,1% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e agitadas mecanicamente em banho aquecido a 40°C durante 1, 4 e 24 horas. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 2% na solução final. Para as soluções alcalinas o pH foi de 10, e para os tratamentos ácidos foram utilizados os valores de pH atingidos após a adição dos sais. Os mesmos autores verificaram que o conteúdo de carboxilas foi maior utilizando o ferro (Fe^{2+}) e o cobre (Cu^{2+}) como catalisadores. O maior teor de carbonilas e carboxilas foram evidenciados em pH ácido, os quais aumentaram com o tempo de reação. O conteúdo de carboxilas ($\text{COOH}/100\text{GU}$) nos meios alcalino e ácido ao final de 1 hora de reação foi de 0,9. Após 4 horas este valor se manteve para o meio alcalino e aumentou para 1,6 no meio ácido. Já o teor de carbonila ($\text{CO}/100\text{GU}$) em 1 hora de reação foi de 3,0 para o meio alcalino e 6,4 para o ácido, e após 4 horas de reação foi de 7,7 para o alcalino e 6,4 para o meio ácido. O aumento da oxidação proporcionou uma diminuição no peso molecular do amido e formação de géis mais frágeis após o resfriamento. Estes autores afirmam também que depolimerização influencia grandemente as propriedades de geleificação do amido de batata. Os amidos nativos e altamente oxidados formaram géis fracos, mas o máximo de geleificação ocorreu em nível intermediário de oxidação.

Floor et al. (1989) oxidando maltodextrinas e amido com tungstênio (W) e peróxido de hidrogênio, verificaram que temperaturas baixas prejudicam a oxidação em valores de pH entre 2,2 a 4,7 apresentaram boa eficiência, mas em contrário das condições alcalinas favorecem a decomposição do H_2O_2 provocando uma redução na oxidação.

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

Demiate et al. (2000) modificaram amido de mandioca com ácidos e oxidantes visando o desenvolvimento da propriedade de expansão pela introdução de grupos carboxilas. Verificaram que todas as amostras oxidadas e tratadas com ácidos após a secagem na estufa apresentaram altos valores de expansão. Amostras somente

acidificadas e secas ao sol também mostraram capacidade de expansão, enquanto que as secas artificialmente apresentaram expansão muito pobre. As amostras tratadas com permanganato de potássio (soluções de 0,01N a 0,06N) durante 15 minutos, seguidas de imersão em soluções com 0,79 a 1% (p/p) de ácido láctico durante 30 minutos, drenadas e secas artificialmente, apresentaram volume específico dos biscoitos em torno de 17mL/g. Já quando foi utilizado ácido cítrico os valores situaram-se em torno de 13mL/g. As amostras tratadas com hipoclorito de sódio (solução com 2,4%) durante 15 minutos e imersas em solução com ácido láctico (0,86% p/p) apresentaram volume específico de 10mL/g. Quando foi utilizado peróxido de hidrogênio o volume específico dos biscoitos ficou em torno de 10,8mL/g. As amostras foram dispersas em uma solução contendo 0,05% de FeSO_4 por 15 minutos, após foram drenadas, e imersas em uma solução contendo 0,86% de ácido láctico e 2mL de H_2O_2 de concentração 30%. Após 30 minutos as amostras foram recuperadas e secas. Utilizando a espectroscopia por infravermelho, conseguiram prever a expansão do amido por ocasião do forneamento através da detecção de grupos COOH .

Dias (2001) relata em seu estudo que a aplicação dos oxidantes hipoclorito e peróxido de hidrogênio no amido de mandioca fermentado e seco artificialmente, proporcionou o desenvolvimento da propriedade de expansão por ocasião do forneamento. Os melhores resultados para volume, crosta e interior dos biscoitos, utilizando-se peróxido de hidrogênio foram obtidos com concentração do oxidante de 1,50%, pH de 5,0, temperatura de 40°C e tempo de reação de 50 minutos, resultando em nível de oxidação próxima à provocada pela luz solar.

Contudo, a oxidação por peróxido de hidrogênio apresentou um comportamento complexo para a viscosidade da pasta. A viscosidade mínima e a viscosidade final foram as mais afetadas, ocorrendo queda ao longo do tempo de reação em pH ácido (DIAS, 2001).

2.3 Função dos ingredientes no teste do biscoito

A principal função do amido em produtos de panificação é absorver água e, deste modo, estabelecer a estrutura do produto (PEREIRA et al., 2004).

O biscoito produzido com polvilho azedo apresenta no seu interior, uma matriz de amido gelatinizado, que é responsável pela sua expansão e textura. Análises microscópicas têm permitido comprovar que os grânulos apresentam-se com diferentes graus de integridade, segundo a sua posição no biscoito; os grânulos da superfície apresentam-se íntegros e sem inchamento. É provável que, durante o forneamento, os grânulos da superfície sejam desidratados e aqueles do interior sejam gelatinizados, provocando a expansão do biscoito (D'APPOLONIA & MacARTHUR, 1974).

A água é utilizada na fabricação do pão de queijo para dissolver os ingredientes solúveis, influenciando também no escaldamento do polvilho. A quantidade de água é fundamental para o inchamento de amido e sua quantidade depende dos ingredientes da fórmula e do processo de panificação utilizados, constituindo o meio dispersante para os outros ingredientes da formulação, além de favorecer o crescimento do pão durante o assamento. A adição crescente de água à massa torna-a mais macia e pegajosa, enquanto que sua escassez torna-a dura e sem aderência (PEREIRA et al., 2004).

Em produtos de panificação, as gorduras contribuem para as propriedades de mastigação, conferindo-lhes maciez. O aumento dos conteúdos de gordura, além do efeito amaciador, contribui para dar maior brilho e uma melhor aparência, como também atua no valor nutricional, sendo a mais concentrada fonte de energia presente nos alimentos (PEREIRA et al., 2004).

De acordo com Canavesi et al. (1997), no pão de queijo a gordura atua como um lubrificante molecular, ajudando a massa a ter maior extensibilidade, contribuindo para maior elasticidade e melhor textura do miolo. Além disso, auxilia na melhora do aspecto da crosta, sendo que a adição de gordura vegetal produz massa menos oleosa e o produto obtido apresenta maior elasticidade e melhor aspecto, quando comparado à adição de óleo de soja.

2.3.1 Farinha de arroz

O arroz é um cultivar que se adaptam a climas tropicais, e regiões de clima temperado. A *Oryza sativa* está confinada a regiões tropicais, enquanto a *Oryza japonica* cresce principalmente em regiões temperadas, e apesar de ser um cereal principalmente de regiões alagadas, pode crescer tanto em solo seco como parcialmente sob a água (RICE STARCH, 2004).

O arroz é o alimento de primeira necessidade predominante em 17 países da Ásia e do Pacífico - sobretudo em Bangladesh, República Democrática Popular Lao, Indonésia e Filipinas, em 9 países da América (Norte e Sul) e em 8 países na África – como em, Madagascar, Serra Leoa e Guiné Bissau. O cereal provê 20% da energia fornecida pela dieta alimentar no mundo, enquanto o trigo provê 19% e o milho, 5%. Esse cereal contribui com cerca de um quarto das calorias ingeridas pelos brasileiros, representando em torno de 15% do gasto total com alimentos, apresentando um consumo anual per capita de 45 a 55 kg, tomando-se por base o arroz beneficiado (JARDIM, 2000).

Além de ser uma fonte rica de energia alimentar, o arroz é uma boa fonte de tiamina, riboflavina e niacina. O arroz não polido contém significativa quantidade de fibra. A fração do óleo é rica em componentes como o orizanol e o tocotrienol (RICE STARCH, 2004).

O arroz é um dos gêneros alimentícios básicos mais extensamente consumidos no mundo. Devido ao clima, às características do solo e às culturas diferentes, existem no mundo 240.000 variedades de arroz registradas. Esta variação conduz a uma grande quantidade de tipos de amidos de arroz com características bem diferentes, incluindo temperaturas iniciais de gelatinização, texturas, estabilidade e viscosidades (RICE STARCH, 2004).

A sazonalidade de produção, a perecibilidade do produto, o sistema de cultivo, as condições e o sistema de colheita, associados às características anatômicas e funcionais do grão de arroz, fazem com que o produto seja submetido a uma série de operações, que visam a sua conservação ou industrialização. O arroz é um dos poucos grãos alimentícios cujo processamento para o consumo é indispensavelmente exigido, pelo menos, uma operação unitária. O grão de arroz é uma cariopse, envolta por duas

glumelas, a lema e a pálea, que formam a casca do arroz. Para o seu consumo mesmo na forma de arroz integral, há necessidade da operação de descascamento, precedida por uma operação de limpeza e seguida por uma seleção. (ANVISA, 1978).

No Brasil, o arroz é consumido principalmente nas formas de grãos parboilizados, branco polido ou integral. As frações de dimensões menores, conhecidas nas agroindústrias arrozeiras como quebrados médios e pequenos, desde que selecionadas, podem ser transformadas em farinha para consumo humano. O beneficiamento convencional de industrialização de arroz branco polido, que representa cerca de 70% da produção e do consumo nacional, é o método que apresenta maiores percentuais de grãos quebrados durante o processamento.

A quebra dos grãos ocorre, principalmente, durante os processos de descascamento e de brunimento. A maioria dos grãos quebrados durante o beneficiamento apresentam fissuras já antes do processo, decorrentes de alterações climáticas e ocorrências fitossanitárias na pré-colheita e, principalmente, de efeitos operacionais da colheita e da secagem (ELIAS, 1998). A operação de polimento retira os constituintes menores do grão, permanecendo quase só o endosperma, parte mais utilizada na alimentação humana, em cuja constituição predominam grânulos de amido poligonais, com tamanho de 2 a 4 μ m (BECHTELL & POMERANZ, 1980), juntamente com proteínas, gorduras, compostos minerais e outros.

De acordo com a Resolução CNNPA nº 12 de 1978 D.O de 24/07/1978, farinha é o produto obtido pela moagem da parte comestível de vegetais, podendo sofrer previamente processos tecnológicos adequados. O produto é designado "farinha", seguido do nome do vegetal de origem: Ex: "farinha de mandioca", "farinha de arroz", farinha de banana".

As farinhas são classificadas de acordo com as suas características, em: (a) farinha simples - produto obtido da moagem ou raladura - dos grãos, rizomas, frutos ou tubérculos de uma só espécie vegetal; e (b) farinha mista - produto obtido pela mistura, sendo que a farinha de arroz é o produto obtido pela moagem do grão de arroz (*Oryza sativa*, L.) beneficiado.

Arroz Motti, também conhecido como arroz doce ou ceroso, é ligeiramente mais doce do que o arroz convencional, mas devido ao baixo grau de doçura e a maioria dos palates não detectariam a doçura. O termo *glutinus* empregado para o arroz Motti é devido a semelhança de pegajosidade da massa de amido, que é composto principalmente de amilopectina, com a pegajosidade da proteína glúten. As propriedades funcionais deste arroz podem ser comparadas com as do milho ceroso (RICE STARCH, 2004).

Do arroz ceroso ou glutinoso também se faz farinha (uso mais conhecido é o doce de origem Japônica, o Mochi), é conhecido por sua estabilidade excepcional e formação de gel macio, (creamy). As farinhas de arroz ceroso (Motti) são estáveis em escalas baixas de pH e através dos ciclos múltiplos de congelar/descongelar. As farinhas de arroz ceroso gelatiniza também em uma temperatura muito mais baixa do que a farinha tradicional do arroz (RICE STARCH, 2004).

Na preparação de farinhas e outros derivados de grãos cujo componente principal seja o amido, o conhecimento das propriedades reológicas se torna importante, pelos seus efeitos no comportamento tecnológico do produto. No estudo do comportamento reológico de alimentos líquidos e semilíquidos, o parâmetro fundamental obtido é a viscosidade, a qual é considerada própria para caracterizar a textura do fluido (ALONSO, *et al.*, 1990).

O comportamento reológico dos grãos de arroz reflete o comportamento do seu amido, visto que a sua composição apresenta um percentual muito elevado desse componente (CHINNASWAMY, *et al.*, 1985; HOSENEY, 1991). Segundo Bemiller e Whistler (1996), a viscosidade de uma suspensão polimérica é função do tamanho, da forma e da conformação que adotam suas moléculas no solvente.

O viscoamilógrafo é um aparelho que mede a viscosidade relativa de um sistema quando ocorre aquecimento com velocidade constante, mas não é suficientemente sensível para medir pequenas mudanças de velocidade relativa.

Uma maneira bastante operacional para a determinação de viscosidade é através do analisador rápido de viscosidade (RVA “Rapid Visco Analyser”), um sistema com equipamento projetado para determinações de viscosidade de produtos amiláceos a partir de pequenas quantidades de amostras e em curto espaço de tempo. As etapas

de aquecimento, temperatura constante e resfriamento são automaticamente monitorados por programa computadorizado, expressando a viscosidade em unidade viscoamilográficas (RVU), que equivale a 12centipoise (NEWPORT SCIENTIFIC, 1995; WALKER *et al.*, 1988).

Segundo Unnikrishnan & Bahttacharya (1983) o comportamento reológico da farinha de arroz avaliado através de medidas de viscosidade, mostrou ser dependente da força de cisalhamento, indicando possuir um comportamento de fluído não-Newtoniano.

Os pesquisadores Sandhya-Rani & Bahttacharya (1985), avaliando as propriedades reológicas de pastas e suspensões de farinha de arroz perceberam que a viscosidade aparente de pastas frias aumentava com incrementos do teor de amilose das farinhas, quando em concentrações de 10 a 12%; efeito contrário foi observado a baixas concentrações (3%). Em 1989, em um estudo complementar, estes pesquisadores observaram que a viscosidade de pastas de farinha de arroz mostrou-se dependente, além da amilose e concentração da pasta, da temperatura e tempo de cocção. Pastas de baixa concentração, baixos tempo e temperatura de pasta, e baixo teor de amilose possuem maior viscosidade aparente; efeito inverso foi observado em menores concentrações, tempo e temperatura de cocção. Aparentemente, grânulos de amido com baixo teor de amilose são menos rígidos, intumescem facilmente quando aquecidos e também rompem facilmente sob força quando totalmente intumescidos, o que leva a uma redução da viscosidade. Os grânulos com alto teor de amilose são mais rígidos, provavelmente intumescem menos livremente e mostram menor viscosidade à baixas concentrações. Entretanto, resistem melhor à força de cisalhamento e exibem alta viscosidade à altas temperaturas ou concentrações.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

Utilizaram-se grãos de arroz de três cultivares com diferentes teores de amilose (alto, médio e baixo). As cultivares, Embrapa-7 Taim de alto teor de amilose e a BRS Firmeza de médio teor de amilose foram doadas pelo Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado (CPACT) da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), safra de março de 2004, e a cultivar Motti de baixo teor de amilose, foi cedida pelo Instituto Rio Grandense do Arroz (Irga), safra julho de 2004.

3.1.2 Equipamentos

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

3.2 Planejamento experimental

3.2.1 Ação do ácido láctico sobre o teor de amilose e viscosidade das farinhas de arroz

Para avaliar a ação do ácido láctico sobre o teor de amilose e a viscosidade das farinhas de arroz, amostra de três cultivares de arroz, de alta, media e baixo teor de amilose foram submetidas à ação de ácido láctico em concentração 3%.g⁻¹amido b.s. (m.m⁻¹) durante 1 hora, com 3 repetições por tratamento.

3.2.2 Oxidação das farinhas de arroz

Neste experimento os tratamentos foram resultantes da combinação de farinhas de arroz com 3 teores de amilose (alto, médio e baixo) tratados com 3% de ácido láctico, e posteriormente com 2 concentrações de peróxido de hidrogênio (4% e 8%) em 3 tempos de reação (5, 21 e 27 horas), resultando num total fatorial de 18 tratamentos (3x2x3), com 3 repetições por tratamento. Avaliaram-se os parâmetros: teor de carbonila e carboxila, análise de viscosidade, teor de amilose e teste de expansão (Tabela 1).

3.2.3 Ação de diferentes tempos de tratamento com ácido láctico e da oxidação sobre a farinha de arroz Firmeza

O seguinte experimento constou da combinação de 3 tempos de tratamento com ácido láctico (2, 4 e 6 horas) na concentração de 8% de peróxido de hidrogênio com tempo de oxidação de 27 horas. Sendo avaliado o teor de carbonila, carboxila, amilose e viscosidade e propriedade de expansão, com 3 repetições por tratamento (Tabela 2).

Tabela 1 - Delineamento experimental da oxidação das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti por peróxido de hidrogênio.

E*	Variáveis independentes			Variáveis dependentes			
	Farinhas Arroz	C (%) ¹	t (h) ²	COOH e CO	Viscosidade	Amilose	Teste de expansão
1	Taim	4	05				
2	Taim	4	21				
3	Taim	4	27				
4	Taim	8	05				
5	Taim	8	21				
6	Taim	8	27				
7	Firmeza	4	05				
8	Firmeza	4	21				
9	Firmeza	4	27				
10	Firmeza	8	05				
11	Firmeza	8	21				
12	Firmeza	8	27				
13	Motti	4	05				
14	Motti	4	21				
15	Motti	4	27				
16	Motti	8	05				
17	Motti	8	21				
18	Motti	8	27				

¹Concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂.g⁻¹ amido b.s);

²Tempo de reação do peróxido de hidrogênio.

Tabela 2 - Delineamento experimental da ação de diferentes tempos de tratamento com 3% de ácido láctico e da oxidação com peróxido de hidrogênio (concentração de 8% no tempo de ação de 27 horas)¹ sobre a farinha de arroz Firmeza.

Ensaio	Variável independente	Variáveis dependentes			
	t (h) ²	COOH e CO	Viscosidade	Amilose	Teste expansão
1	2				
2	4				
3	6				

¹Concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂.g⁻¹ amido b.s);

²Tempo de ação de 3% ácido láctico (horas);

3.3 Processo de elaboração da farinha

As farinhas de arroz foram elaboradas a partir dos grãos descascados e polidos. Os grãos de arroz foram recebidos com um teor médio de umidade de 14%, após ser expurgado, foram descascados e polidos no beneficiador marca Zacharia, fazendo-se a catação manual dos defeitos e a moagem em Moinho de Martelos até que o tamanho do grânulo fosse pequeno o suficiente para passar pela peneira de 70 Mesh. Em seguida fez-se o envase em recipientes de vidro e armazenamento em ambiente com temperatura controlada de 18°C.

3.4 Tratamento da farinha

3.4.1 Modificação ácida

A dispersão da farinha/água foi preparada adicionando-se 900mL de água destilada a 300g de farinha de arroz em um reator, constituído de um béquer de 2L, colocada em banho-maria em um recipiente de alumínio, mantido sobre aquecimento. Após atingir a temperatura de 40°C fez-se a adição de 3% do ácido láctico. A temperatura de reação foi de 40°C com agitação constante (agitador magnético). Após o período determinado (1; 2; 4 e 6 horas) foi realizada a neutralização da dispersão com

hidróxido de sódio 1N até o pH = 7,0 medido com pHmetro, com subsequente centrifugação da farinha para retirada do ácido por 5 minutos a 1200rpm, num total de 4 centrifugações, com a utilização de 2700mL de água destilada, e descarte do sobrenadante.

3.4.2 Oxidação das farinhas

As amostras de farinhas após a modificação ácida (uma hora) foram colocadas novamente no reator, adicionadas de 900mL de água destilada e submetidas ao aquecimento a temperatura de 40°C, onde ajustou-se o pH para 4,00 com auxílio de ácido láctico. Em seguida fez a adição de 0,0100g de sulfato ferroso e do peróxido de hidrogênio (nas concentrações de 4 e 8%). Manteve-se a temperatura de 40°C até a retirada das alíquotas, a qual foi realizada nos períodos de 5, 21 e 27 horas. A retirada das alíquotas foi realizada dividindo o volume da dispersão, já homogeneizada, contida no béquer, por três (quantidade de amostras), sendo a primeira alíquota do período de 5 horas separada para fazer a retirada do peróxido, e as outras duas partes mantidas em aquecimento de 40°C, em estufa a vácuo.

A lavagem para retirada do excesso de peróxido ocorria em centrífuga da mesma maneira que foi procedido com a separação da farinha do sobrenadante, para retirar o ácido. Centrifugou-se durante 5 minutos a 1200rpm, sendo que a primeira passagem foi feita com a parcela de dispersão recentemente separada, fazendo-se o descarte do sobrenadante, e com a pasta retirada das cubetas já no béquer de 1L fez-se a adição de água destilada até completar 400mL, em seguida da homogeneização desta nova dispersão, centrifugou-se. Este procedimento repetiu-se mais três vezes. Para finalizar foi feita mais uma centrifugação, também a 1200rpm durante 5 minutos, mas somente com a pasta contida nas cubetas da centrífuga para retirar o excesso de água. Depois de retirada das cubetas a pasta era colocada em formas de plástico e levadas a um secador de cabine, onde foi realizada a secagem das amostras durante 48h a 40°C.

O processo de obtenção de farinha oxidada pode ser visualizado conforme o fluxograma apresentado na Figura 5.

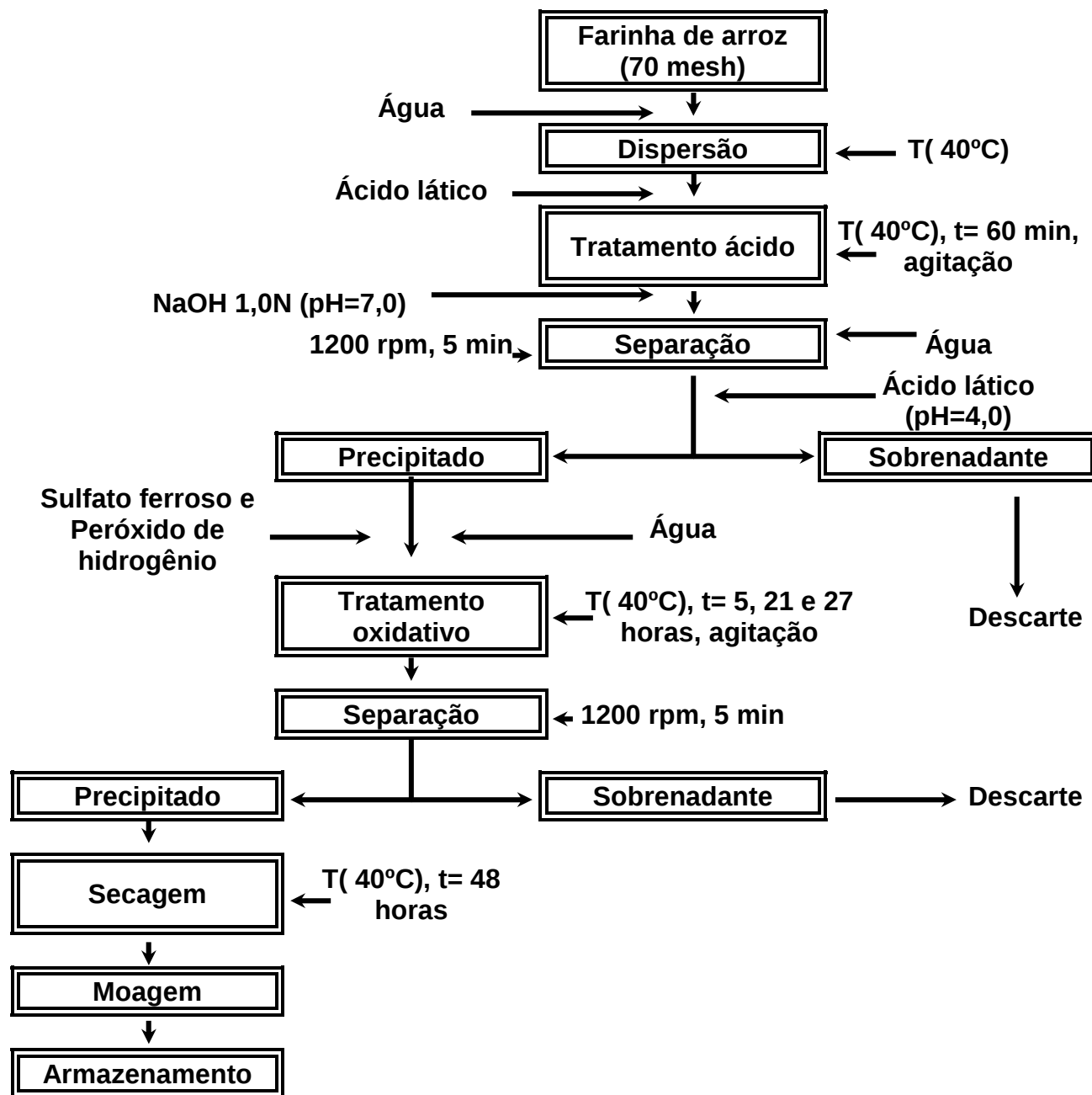


FIGURA 5 - Fluxograma de oxidação da farinha de arroz.

As amostras, depois de secas, foram processadas em moinho de martelo até o tamanho da partícula passar na peneira de malha de 70 Mesh, sendo então envasadas em recipientes plásticos, identificadas e armazenadas em temperatura de 25°C.

Para as alíquotas dos períodos de 21 e 27 horas, repetiu-se o mesmo procedimento citado anteriormente.

3.5 Métodos analíticos

A seguir serão detalhadas as análises realizadas na farinha de arroz.

3.5.1 Determinação de cinzas

A determinação de cinzas foi realizada conforme o método 08-01 da AACC (1995).

3.5.2 Determinação de umidade

A umidade foi determinada por dessecação em estufa, a 103°C, até peso constante, segundo método 44-15A da AACC (1995).

3.5.3 Determinação de pH e acidez titulável

O pH e a acidez titulável foram determinados segundo o método descrito por Plata-Olviedo (1998). Foram pesados 10 gramas de amostra e dispersas em 100mL de água destilada. A dispersão de amido foi agitada durante 10 minutos e após esse período a agitação foi interrompida e imediatamente o pH foi medido com um pHmetro previamente calibrado. Na mesma amostra procedeu-se a titulação com NaOH 0,1 N, sob agitação, até pH 8,3. A acidez titulável foi expressa em meq/100g de matéria seca.

3.5.4 Determinação de proteína bruta

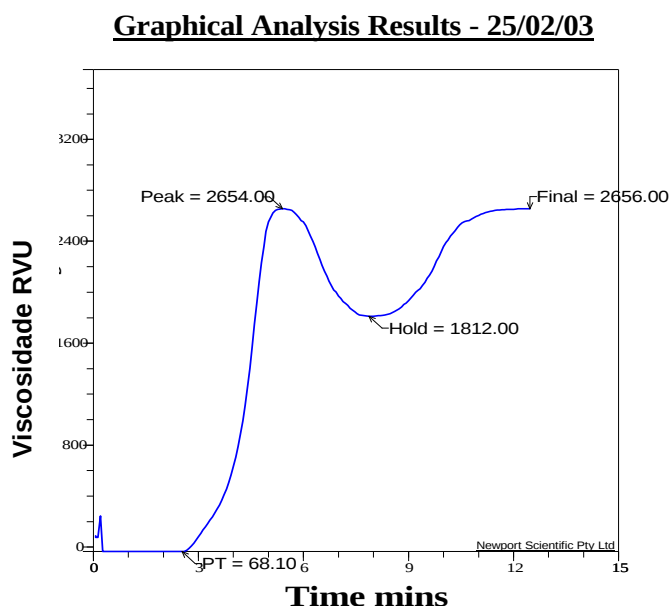
Foi realizado pelo emprego de Micro-Kjeldahl, método 46-13 da AACC (1995).

3.5.5 Determinação de extrato etéreo

A determinação do extrato etéreo foi realizada pelo método de extração contínua em aparelho do tipo Soxhlet, método AOAC, 1994.

3.5.6 Determinações viscoamilográficas

As características viscoamilográficas foram determinadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA – Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10. As propriedades viscoamilográficas foram analisadas com o RVA (Rapid Visco Analyser), modelo 960648 RVA-4D da Newport Scientific Pty. Ltd com *software Thermocline*, sendo medidos os parâmetros PT, PEAK, HOLD, BREAKDOWN e FINAL (Figura 6).



PT: temperatura (°C) no início da gelatinização do amido, no aquecimento (50 até 95°C);

PEAK viscosidade máxima inicial (RVU) no primeiro pico da curva quando chega a 95°C;

HOLD: viscosidade mínima (RVU). Temperatura em 95°C;

BREAKDOWN: medido em centipascal e obtido diferença entre o PEAK e o HOLD;

FINAL: viscosidade final (RVU) atingida aos 50°C.

FIGURA 6. Parâmetros viscoamilográficos pelo RVA (NS, 1995).

A quantidade de amostra utilizada para os testes foi a mesma indicada para a farinha de arroz não modificada, devido a baixa intensidade da modificação dos amidos tratados. Foram pesados aproximadamente 2,8 gramas de amostra, e adicionados de

aproximadamente 25mL de água (foi realizada a correção para 13% de umidade). O perfil utilizado foi o Rice Method, cujos parâmetros são apresentados na **Tabela 3**.

TABELA 3. Programação do RVA utilizada nas análises viscoamilográficas

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

3.5.7 Determinação do teor de amilose

Na determinação do teor de amilose foi utilizado o método colorimétrico do iodo simplificado, que se baseia na transmissão de luz através de um complexo colorido que a amilose forma ao reagir com o iodo, de acordo com a metodologia proposta por Juliano (1971), adaptada por Martinez y Cuevas (1989). Consta dos procedimentos descritos a seguir.

3.5.7.1 Preparo das Soluções:

- **Solução de Iodo** - em um béquer, pesam-se 0,2000g de iodo metálico mais 2,0000g de iodeto de potássio (KI), adiciona-se água destilada, cobre-se com papel laminado ou com uma película escura e deixa-se em repouso durante três horas, em ambiente protegido da luz. As quantidades de iodo metálico e iodeto de potássio foram pesados de acordo com o número de análises realizadas, mas sempre na proporção de 1:10. Após 3h de reação transfere-se para um balão

volumétrico e se completa o volume de 100mL com água destilada, seguido de agitação até a uniformização. Esta solução foi usada no mesmo dia do preparo.

- **Solução de Ácido acético 1,0N** - diluem-se 6mL de ácido acético glacial em água destilada e se completa 100mL de solução.
- **Solução de Hidróxido de sódio 1,0N** – dissolve-se 40,0000g de hidróxido de sódio em água destilada e se completa o volume de 1000mL.
- **Etanol absoluto** - etanol a 96%

3.5.7.2 Preparo das Amostras:

Moem-se as amostras para que passem numa peneira de 60 mesh, numa quantidade suficiente para realizar a análise de teor de amilose. Pesa-se em duplicata, 0,1 g de farinha, que é colocada em balões volumétricos de 100mL.

Adicionou-se, lentamente, para evitar a formação de grumos, 1mL de etanol (96%), agitou-se o balão para dissolver toda a farinha e se adicionou 9mL de hidróxido de sódio 1N.

Aqueceu-se em banho-maria a 100°C, durante 9 minutos, para gelatinizar o amido. Os balões foram deixados 30minutos em repouso para esfriar e completou-se o volume de 100mL com água destilada.

Procedeu-se a agitação do conteúdo do balão até uniformização.

Pipetou-se 5mL da solução obtida para um balão volumétrico, adicionou-se 1mL do ácido acético e agita-se. Após colocou-se 2mL da solução de iodo, completando o volume de 100mL com água destilada. A solução foi agitada e deixada em repouso por 30 minutos.

3.5.7.3 Preparo da Curva Padrão:

A curva padrão foi feita antes de se efetuar a leitura da absorbância das amostras.

Pesou-se 0,04g de amilose padrão, que foram colocadas em balão volumétrico de 100mL. Adicionou-se 1mL de etanol (96%) e 9mL de hidróxido de sódio 1N.

Aqueceu-se em banho-maria por 9 minutos, para gelatinizar o amido, deixando-se esfriar por 30 minutos. Lavou-se as paredes do balão e completou-se o volume com água destilada, seguindo-se suave agitação. Tomou-se 5 balões volumétricos de 100mL e adicionou-se os reativos conforme consta na Tabela 4.

TABELA 4 - Parâmetros para a preparação da curva padrão de amilose.

Balão	Sol. de Amilose 0,04% (mL)	Ácido acético 1,0 N (mL)	Sol. de iodo 0,0001 N (mL)
1	0	0,0	0,0
2	1	0,2	0,4
3	2	0,4	0,8
4	3	0,6	1,2
5	4	0,8	1,6
6	5	1,0	2,0

Fonte: Valério (1994)

Completou-se o volume com água destilada. Agitou-se e deixou-se em repouso por 30 minutos. Para a prova em branco, tomou-se um balão de 100mL e adicionou-se 1mL de etanol (96%) e 9mL de NaOH 1,0N, completou-se o volume com água destilada e deixou-se repousar por 30 minutos.

3.5.7.4 Leitura no Espectrofotômetro:

O aparelho foi ajustado para o comprimento de onda de 620nm. Zerou-se o aparelho, sendo que se repetiu esta operação cada vez que se substituiu a amostra; com a solução do balão número 1 de “prova em branco”, ajustou-se o aparelho em 100% de transmitância; substituiu-se a solução pela do balão número 1 de “amilose padrão” para ler a absorbância; repetiu-se o procedimento com a solução dos balões 2, 3, 4 e 5. O cálculo de **% de Amilose** realizou-se através da equação:

$$FC = (C \times D) \times A^{-1}$$

O fator de correção (FC) é igual à concentração de amilose padrão (C) multiplicado por 20, que é o fator de diluição (D), e dividido pela absorbância (A). O fator de conversão é calculado para cada diluição e seu valor médio foi utilizado para calcular o teor de amilose das amostras.

O teor de amilose (%A) é o resultado da multiplicação da leitura dos valores de absorbância das amostras, pelo fator de conversão (FC) obtido pela curva padrão.

$$A (\%) = A \times FC$$

3.5.8 Determinação do conteúdo de carboxila e carbonila

A determinação de carbonila e carboxila foram realizadas segundo o método descrito por Smith (1967).

Para a determinação do conteúdo de carbonila, 4,0000g de farinha foram dispersos em 100mL de água destilada. As dispersões foram aquecidas em banho de água fervente durante 30 minutos até a completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas foram resfriadas a 40°C, ajustou-se o pH para 3,2 com HCl e adicionou-se 15mL de solução de cloreto de hidroxilamina. A seguir, as amostras foram cobertas com filme plástico e levadas a estufa a 38°C, após quatro horas, procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1M até pH 3,2.

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

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

$$\% CO = (V_{pb} - V_{am}) \times F \times 0,028 \times 100 \times \text{Peso da amostra}^{-1} (g)(b.s.)$$

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

Vam = volume de HCl gasto na titulação da amostra

F = normalidade do HCl

Para determinação do conteúdo de carboxila, 5,0000g de farinha foram dispersos em 25mL de ácido clorídrico 0,1 M. Procedeu-se a agitação por 30 minutos, logo em seguida filtrou-se a dispersão em papel de média porosidade, sendo que para o cultivar Motti foi necessário o emprego da centrífuga para se fazer a lavagem, onde o processo foi semelhante ao da lavagem da farinha na etapa de preparo da farinha oxidada. O resíduo foi lavado com água destilada para eliminar o cloro e transferido para um béquer. A seguir, adicionou-se 300mL de água destilada e aqueceu-se a dispersão em banho de água fervente com agitação contínua por 30 minutos até a completa gelatinização do amido. Com as amostras quentes efetuou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01 N.

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

$$\% \text{ COOH} = (\text{Vam} - \text{Vpb}) \times F \times 0,045 \times 100 \times \text{Peso da amostra}^{-1} (\text{g})(\text{b.s.})$$

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

Vam = volume de NaOH gasto na titulação da amostra

F = normalidade do NaOH

3.5.9 Avaliação da propriedade de expansão: teste do biscoito

A propriedade de expansão das amostras das farinhas foi avaliada indiretamente através do teste do biscoito, seguindo basicamente a metodologia descrita por Cereda (1983). As massas para elaboração dos biscoitos foram obtidas a partir da seguinte formulação: amido, 100%; gordura vegetal hidrogenada, 25%; sal, 3% e água de 80 a 110%. Para o preparo da massa, as farinhas foram adicionadas com

25% da água total e misturado durante um minuto com auxílio de uma batedeira planetária. A seguir, a esta farinha foi adicionada uma mistura em ebulição, formada pela gordura vegetal hidrogenada, sal e 25% da água total, promovendo-se a mistura durante 3 minutos, com adição simultânea da água restante (50%) no primeiro minuto. Após, a massa foi pesada em porções de $4,00 \pm 0,10\text{g}$ com um auxílio de um saco plástico, colocado em forma de alumínio e assada em forno elétrico a $240^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos.

O volume específico dos biscoitos foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço (HEBEISH et al., 1991), expresso em mL/g.

3.6 Métodos estatísticos

Os resultados das análises de viscosidade, teor amilose, conteúdo de carbonila e carboxila, e a expansão dos biscoitos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), e os dados que apresentaram diferença significativa foram avaliados pelo teste de comparação de médias (Teste de Tukey), ambos a 5% de probabilidade, através do uso de software Statistica 6.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química e propriedades das farinhas de arroz sem tratamento

4.1.1 Composição química da farinha de arroz

Os resultados da porcentagem de amilose, umidade, proteínas, lipídios, cinzas, acidez e do pH encontram-se na Tabela 5.

TABELA 5 – Composição química das farinhas de arroz das cultivares Taim, Firmeza e Motti

Cultivar	Análises						
	Umidade (%)	Proteínas (%)	Lipídios (%)	Cinzas (%)	Amilose (%)	Acidez (%)**	pH*
Taim	12,52a	6,93c	0,92a	0,18a	30,57a	0,22b	3,39a
Firmeza	11,70b	7,31b	0,95a	0,11b	23,06b	0,36a	3,39a
Motti	10,75c	8,11a	0,92a	0,14b	11,86c	0,38a	3,37a

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Os resultados representam média de três determinações.

*pH – Potencial Hidrogeniônico

**Acidez titulável

Analisando-se os dados da Tabela 5, é possível observar variações entre os teores dos constituintes das farinhas de arroz. Nas proteínas, os valores oscilam entre 6,93 e 8,11%; nos lipídios, entre 0,92 e 0,95%; nas cinzas, entre 0,11 e 0,18%; e, para os valores de amilose foi entre 11,86 e 30,57%. Os resultados estão de acordo com os relatos da literatura (HOUSTON, 1985; KENT, 1983; MILLES et al., 1985). Os valores de acidez variaram entre 0,22 e 0,38 e os de pH entre 3,37 e 3,39.

De acordo com a classificação de Bobbio e Bobbio (1992) e Martinez e Cuevas (1989), a farinha de arroz da cultivar Taim se enquadra na faixa de alto teor de amilose (30,57%), a farinha de arroz da cultivar Firmeza é considerada como sendo de médio teor de amilose (23,06%) e a farinha de arroz da cultivar Motti como sendo de baixo teor de amilose (11,86%).

4.1.2 Características viscoamilográficas

A Figura 7 ilustra o comportamento reológico das farinhas das três cultivares de arroz através das curvas de viscosidade, medidas com o analisador rápido de viscosidade (RVA).

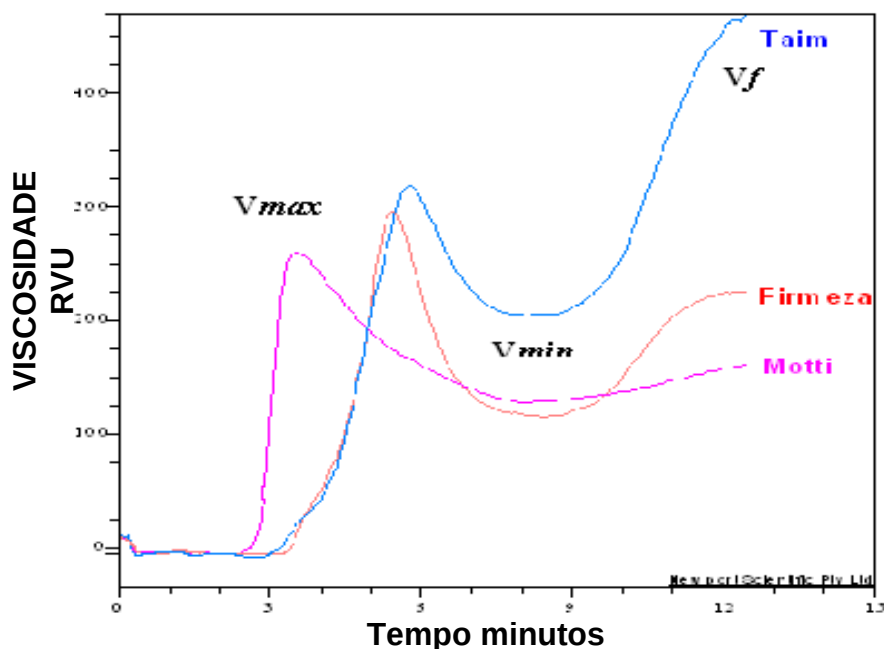


FIGURA 7. Curvas de viscosidade das farinhas das três cultivares de arroz (Taim, Firmeza e Motti), onde V_{max} é a viscosidade máxima, V_{min} , a viscosidade mínima e V_f , a viscosidade final.

Através das curvas de viscosidade é possível diferenciar o comportamento reológico das farinhas em relação ao teor de amilose.

Observa-se que farinha de arroz Motti apresentou menor tempo para atingir a temperatura de empaste. Para a viscosidade máxima, quanto maior o teor de amilose maior o pico, a cultivar Taim apresentou 317,88 RVU; a Firmeza 296,38 RVU e a Motti 261,42 RVU. Na viscosidade mínima, os valores para as cultivares Taim, Firmeza, Motti, foram de 203,04 RVU; 114,09 RVU e 128,63 RVU, respectivamente. Para a viscosidade final obtiveram-se os valores de 461,96 RVU para a cultivar Taim, 223,58 RVU para a Firmeza e 160,96 RVU para a Motti, indicando que quanto menor o teor de amilose menor será a capacidade de retrogradação da pasta de amido.

4.2 Ação do ácido láctico sobre as farinhas de arroz

Devido à necessidade de modificação ácida das farinhas de arroz para melhorar a eficiência da oxidação, neste experimento procurou-se identificar a ação do ácido láctico sobre o teor de amilose e a viscosidade das farinhas de arroz.

4.2.1 Viscosidade da pasta e teor de amilose

O comportamento viscoamilográfico das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti e de suas farinhas modificadas por ação do ácido láctico na concentração de 3% em relação ao peso de farinha (b.s.), no tempo de uma hora podem ser visualizadas na Apêndice A e nas Figuras 8, 9 e 10.

Observou-se que o ácido láctico exerceu ação sobre as características viscoamilográficas das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti, pois houve diminuição da viscosidade da pasta para todas as cultivares, exceto a viscosidade máxima da farinha de arroz Motti modificada, que demonstrou valor maior do que a farinha sem modificação, com valores de 309,46 RVU e 261,41 RVU respectivamente, provavelmente pelo relaxamento da estrutura do grânulo e formação de cargas negativas no amido, possibilitando um maior intumescimento do grânulo. Para a viscosidade mínima, observa-se uma queda nos valores como resultado do tratamento ácido, resultando em uma menor resistência da pasta a temperatura e ao cisalhamento.

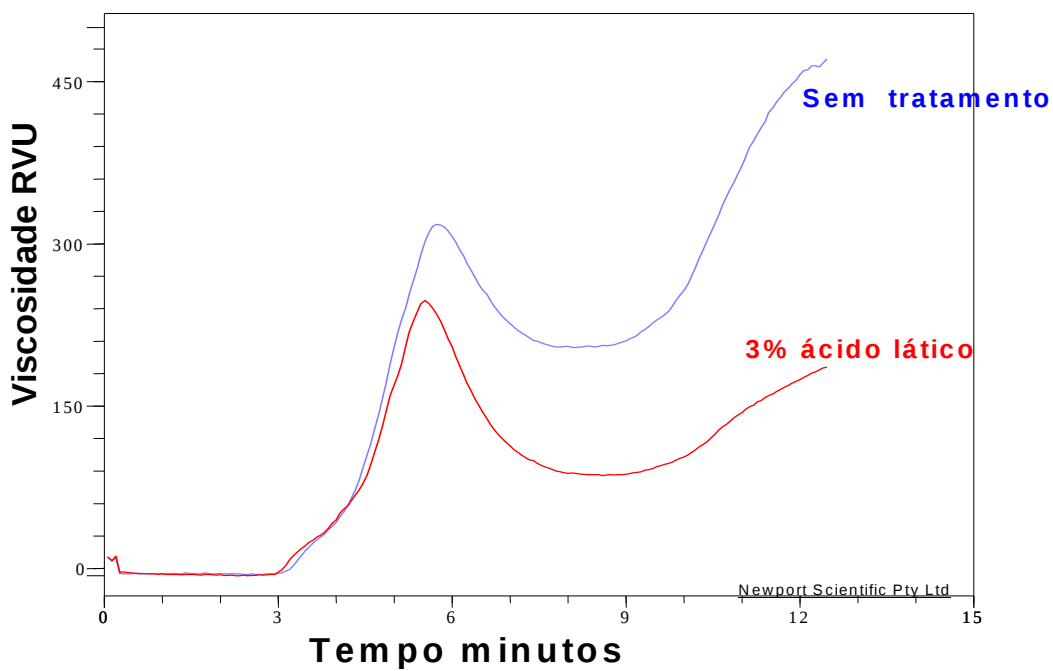


FIGURA 8. Curvas de viscosidade da farinha Taim sem tratamento o e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g⁻¹ amido b.s. durante uma hora.

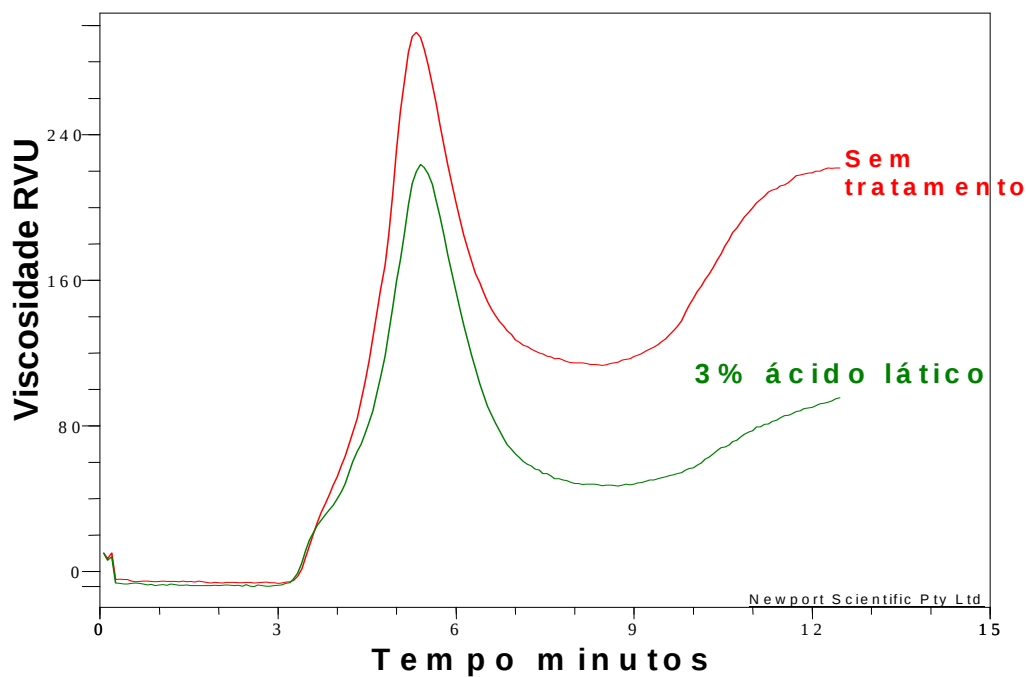


FIGURA 9. Curva de viscosidade da farinha Firmeza sem tratamento e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g⁻¹ amido b.s. durante uma hora.

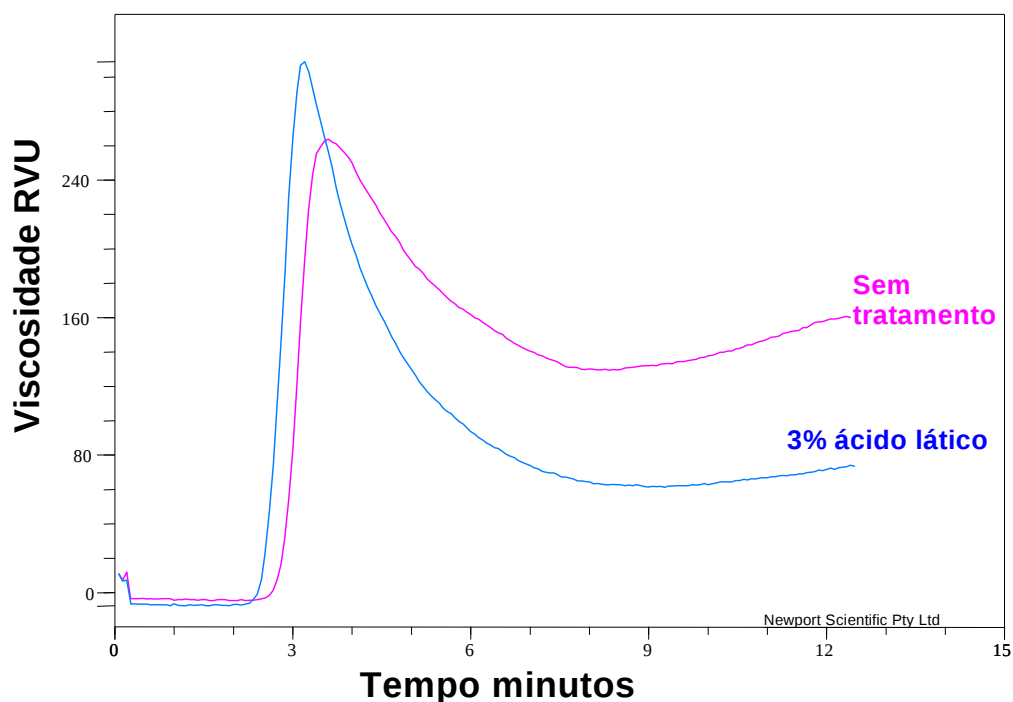


FIGURA 10. Curva de viscosidade da farinha Motti sem tratamento e submetida a tratamento com ácido láctico a 3%.g⁻¹ amido b.s. durante uma hora.

A viscosidade final também apresentou queda acentuada, indicando uma redução da taxa de retrogradação do amido, entretanto, a diferença entre as cultivares foi elevada, sendo 184,25 RVU para a farinha de arroz Taim, 93,38 RVU farinha de arroz Firmeza e 73,08 para a farinha de arroz Motti.

Os teores de amilose encontrados para as farinhas modificadas (Taim, Firmeza e Motti) com 3% de ácido láctico em comparação com suas farinhas sem tratamento foram alistadas no Apêndice A.

Todos os valores de amilose apresentaram-se menores para as farinhas modificadas por ação do ácido láctico do que as sem modificação, indicando que o ácido láctico apresentam efeito despolimerizante, pois diminui o teor de amilose, sendo proporcionalmente mais intenso para farinha de arroz Motti, que apresentou uma redução de 61,34% no teor de amilose, contra 30% para a farinha de arroz Firmeza e 17% para a farinha de arroz Taim.

4.3 Oxidação das farinhas de arroz

4.3.1 Conteúdo de carbonila e carboxila

Os índices de carbonila e carboxila e o somatório dos mesmos, que representa o total de oxidação das farinhas de arroz são alistadas na Tabela 6.

Observa-se que a farinha de arroz Motti apresentou o maior conteúdo de carbonilas, carboxilas e somatório destes grupos funcionais, seguida da farinha de arroz Taim e da farinha de arroz Firmeza. O índice de carboxila variou de 0,109 a 0,271 COOH/100 GU sendo os maiores valores para a farinha oxidada de arroz Motti no tratamento 14 e 15 (C = 4%; t = 27h e 21h)¹ e para carbonila, os maiores valores foram obtidos no tratamento 18 (C = 8%; t = 27h)¹, correspondente a 0,866 CO/100 GU.

O amido oxidado é geralmente preparado reagindo o amido com uma quantidade específica de oxidante sob temperatura e pH controlados. Embora muitos oxidantes sejam empregados, a produção comercial do amido oxidado usa geralmente o hipoclorito de sódio como o reagente de oxidação. Durante a reação de oxidação, os grupos de hidroxila nas moléculas do amido são oxidados primeiramente a grupos de carbonila e então a grupos carboxila.

Conseqüentemente, os números de grupos carboxila e de carbonila no amido oxidado indicam a extensão da oxidação, que ocorre primeiramente nos grupos das hidroxilas das posições C-2, C-3, e C-6 (WURZBURG, 1986). A reação da oxidação do amido é acompanhada também sempre por uma hidrólise extensiva dos enlaces glicosídicos que conduzem à depolimerização do amido (AUTIO, SUORTTI, HAMUNEN & POUTANEN, 1992; BORUCH, 1985; FORSELL, HAMUNEN, AUTIO, SUORTTI, & POUTANEN, 1995; PAROVUORI, HAMUNEN, FORSELL, AUTIO, & POUTANEN, 1995). Portanto, os amidos oxidados exibem uma viscosidade baixa com uma alta concentração de sólidos para a depolimerização, com aumento de claridade e estabilidade para a introdução de grupos funcionais.

¹ C – Concentração de Peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂/g⁻¹ de amido b.s); t – Tempo de reação do peróxido de hidrogênio (h).

TABELA 6. Conteúdo de carbonila (CO), e carboxila (COOH) das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti sem modificação e com modificação ácida seguida de oxidação por peróxido de hidrogênio.

E*	Farinhas Arroz	C (%) ¹	t (h) ²	COOH/ 100 GU ³	CO/ 100 GU ³	Total (CO + COOH) ³
1	Taim	4	05	0,206 de	0,025 l	0,232 e
2	Taim	4	21	0,204 de	0,008 m	0,213 fg
3	Taim	4	27	0,219 c	0,008 m	0,228 e
4	Taim	8	05	0,197 ef	0,025 l	0,222 ef
5	Taim	8	21	0,187 fg	0,008 m	0,195 fgh
6	Taim	8	27	0,181 g	0,025 l	0,205 gh
7	Firmeza	4	05	0,136 i	0,075 h	0,212 fgh
8	Firmeza	4	21	0,137 i	0,075 h	0,211 fghi
9	Firmeza	4	27	0,125 j	0,084 g	0,209 gh
10	Firmeza	8	05	0,131 i j	0,049 j	0,180 j
11	Firmeza	8	21	0,138 i	0,063 i	0,201 h
12	Firmeza	8	27	0,125 j	0,065 i	0,189 ij
13	Motti	4	05	0,231 b	0,300 f	0,531 d
14	Motti	4	21	0,268 a	0,774 d	1,042 b
15	Motti	4	27	0,271 a	0,853 b	1,124 a
16	Motti	8	05	0,237 b	0,417 e	0,654 c
17	Motti	8	21	0,192 e	0,841 c	1,032 b
18	Motti	8	27	0,177 g	0,866 a	1,043 b
Taim**				0,159 h	0,008 l	0,167 k
Firmeza**				0,109 k	0,000 n	0,109 l
Motti**				0,199 d	0,032 k	0,231 e

Os resultados representam média de 6 determinações. GU= unidades de glicose;

¹Concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂.g de amido⁻¹b.s);

²Tempo de reação do peróxido de hidrogênio;

³O desvio padrão dos dados foi inferior a 10⁻²;

*Ensaio

**Farinhas de arroz sem modificação ácida ou oxidação.

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p< 0,05).

No trabalho de Wang & Wang (2002), os autores verificaram que os valores de carboxila foram maiores do que os de carbonila, comportamento semelhante ao constatado neste estudo para as farinhas oxidadas do arroz Taim e Firmeza. No entanto, a farinha oxidada de arroz Motti apresentou índices de carbonila mais elevados do que os de carboxila. Segundo os autores os amidos de milho normal e ceroso são amidos com um padrão de difração de Raios-X similar ao tipo A, tamanho do grânulo e forma, mas diferem em seus índices de amilose. Nos trabalhos precedentes de (FARLEY & HIXON, 1942; KUAKPETOON & WANG, 2001; SCHMORAK, MEJZLER & LEWIN, 1962; SCHMORAK & LEWIN, 1963) mostraram que a oxidação ocorria principalmente nas lamelas amorfas dos anéis semicristalinos de crescimento em grânulos de amidos. A lamela amorfa consiste principalmente em amilose e nas regiões entorno das ramificações de amilopectina. Os autores citam que a amilopectina pode tornar-se oxidada prontamente uma vez que algumas barreiras estruturais sejam superadas.

Pode-se comprovar o relato destes autores através dos resultados encontrados neste estudo onde a farinha oxidada de arroz Motti, de baixo teor de amilose, que apresentou os maiores conteúdo de carbonila em todos ensaios, e de carboxila, nos ensaios com 4% de peróxido de hidrogênio no período de ação de 5, 21 e 27 horas e a C = 8% durante 5 horas.

4.3.2 Volume específico dos biscoitos e teor de amilose da farinha

As médias para volume específico dos biscoitos elaborados com as farinhas comuns e oxidadas das cultivares de arroz Taim, Firmeza e Motti são apresentadas na Tabela 7.

Apenas os biscoitos elaborados com farinha de arroz Motti, apresentaram a capacidade de expansão (Figura 11), e os biscoitos elaborados com farinha de arroz Taim e Firmeza, com e sem oxidação, apresentaram-se estatisticamente semelhantes em relação ao volume específico, sem expansão, como pode ser exemplificado através da Figura 12.

TABELA 7. Volume específico dos biscoitos e teor de amilose das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti, sem modificação e com modificação ácida, seguida de oxidação por peróxido de hidrogênio.

E*	Farinha Arroz	C (%)¹	t (h)²	V (mL/g)³	Amilose (%)
1	Taim	4	05	1,37 ± 0,30 f	23,65 ± 0,37 bd
2	Taim	4	21	1,43 ± 0,33 f	23,45 ± 0,07 cde
3	Taim	4	27	1,33 ± 0,20 f	23,58 ± 0,07 bd
4	Taim	8	05	1,29 ± 0,12 f	23,67 ± 0,10 bc
5	Taim	8	21	1,30 ± 0,05 f	23,31 ± 0,67 cde
6	Taim	8	27	1,14 ± 0,07 f	23,85 ± 0,67 b
7	Firmeza	4	05	1,91 ± 0,19 f	15,99 ± 0,00 g
8	Firmeza	4	21	1,84 ± 0,28 f	16,38 ± 0,07 f
9	Firmeza	4	27	2,07 ± 0,05 f	16,36 ± 0,10 f
10	Firmeza	8	05	1,85 ± 0,37 f	14,59 ± 0,07 i
11	Firmeza	8	21	1,99 ± 0,59 f	15,28 ± 0,25 h
12	Firmeza	8	27	2,08 ± 0,29 f	15,28 ± 0,10 h
13	Motti	4	05	7,72 ± 0,49 d	4,20 ± 0,00 l
14	Motti	4	21	8,02 ± 0,51 d	5,31 ± 0,04 k
15	Motti	4	27	9,69 ± 0,18 c	4,40 ± 0,07 l
16	Motti	8	05	9,24 ± 1,21 c	5,35 ± 0,10 k
17	Motti	8	21	12,43 ± 0,63 b	5,31 ± 0,04 k
18	Motti	8	27	15,80 ± 1,35 a	5,20 ± 0,04 k
Taim**				1,35 ± 0,21 f	30,57 ± 0,24 a
Firmeza**				1,75 ± 0,18 f	23,06 ± 0,20 e
Motti**				6,53 ± 0,76 e	11,86 ± 0,11 j

Os resultados representam média de três determinações.

¹ Concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂.g⁻¹ de amido b.s);

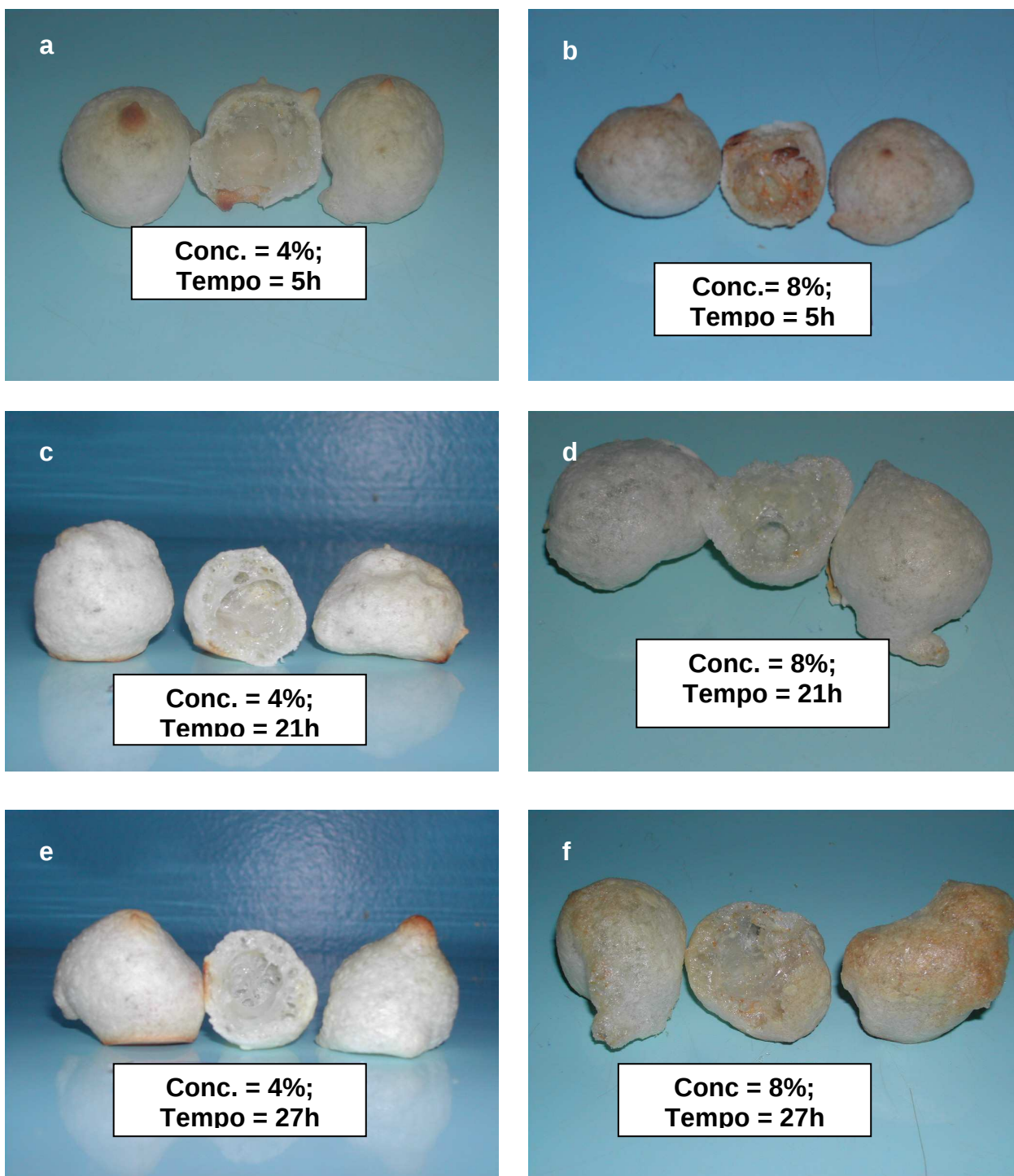
² Tempo de reação do peróxido de hidrogênio;

³ Volume específico dos biscoitos (mL/g).

*Ensaio;

**Farinhas de arroz sem modificação ácida ou oxidação.

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p < 0,05).



Conc. = concentração de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ amido b.s.).

FIGURA 11. Biscoitos elaborados com farinha oxidada de arroz Motti por peróxido de hidrogênio na concentração de 4% e 8% ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ amido b.s.) nos tempos de ação de 5, 21, 27horas.

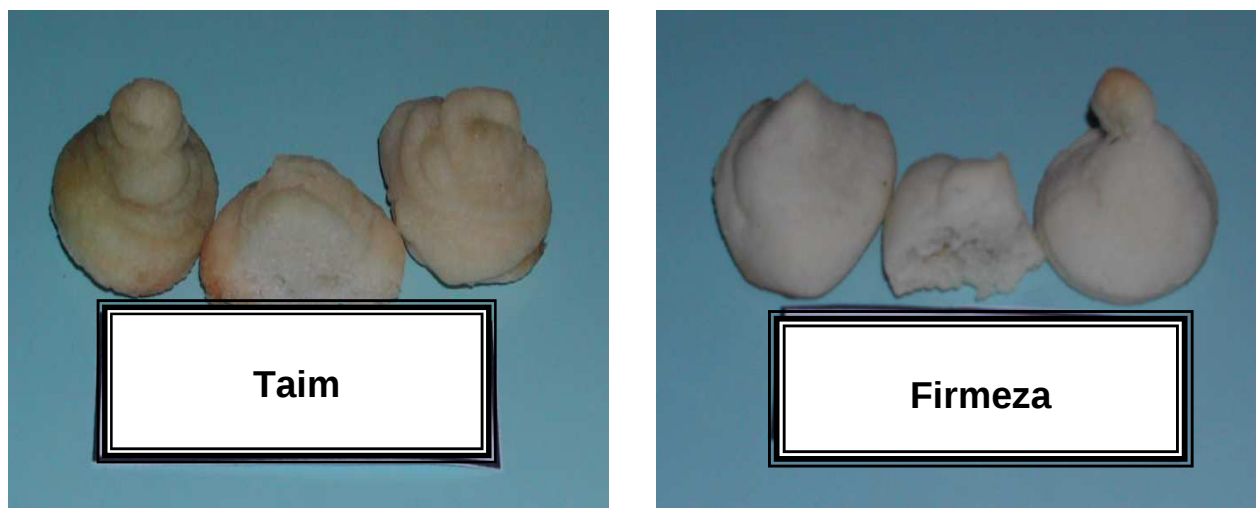


FIGURA 12. Biscoitos elaborados com farinha oxidada de arroz Taim e Firmeza por peróxido de hidrogênio na concentração de 8% ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ amido b.s.) no tempo de ação de 27 horas.

A farinha de arroz da cultivar Motti sem modificação apresentou 6,53mL/g de volume específico. O biscoito de farinha de arroz Motti oxidado pela concentração mais elevada (8% de $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) e maior tempo de ação do peróxido de hidrogênio (27 horas) apresentou o maior valor de volume específico 15,80mL/g. Observa-se que uma maior concentração do agente oxidante e um maior tempo de reação apresentam maior expansão. Baixas concentrações e tempo inferior a 21 horas de reação induzem a volumes específicos muito próximos aos dos elaborados com farinhas sem modificação. Este comportamento assemelha-se ao relatado por Dias (2001).

Pereira *et al.* (1999) observaram que a expansão do biscoito está diretamente relacionada à estrutura dos grânulos de amido, a qual é variável para cada fonte vegetal e para cada cultivar dentro de um mesmo vegetal.

Plata-Olviedo (1991) indica que para o amido de mandioca o tratamento com ácido láctico a 2% durante 60 minutos promoveu os melhores resultados de expansão, e nos resultados de Dias (2001), no qual a oxidação com peróxido de hidrogênio em amido de mandioca foi estudada, onde o referido autor observou que para amido de mandioca sem a retirada da fração solúvel, a concentração de peróxido necessitaria ser superior 2,5%.

A análise do teor de carbonila e carboxila apresentada no item 4.3.1 indicaram um efeito significativo dos fatores quanto à formação destes grupos funcionais para as farinhas oxidadas de arroz Taim e Firmeza, embora, provavelmente, os sítios onde estes ocorreram ou os produtos secundários formados não possibilitaram um arranjo adequado que possibilitasse a expansão. Isbell & Frush (1987) apresentaram diversos mecanismos de degradação de sacarídeos pelo peróxido de hidrogênio, e informaram que a formação dos produtos da oxidação, bem como, a intensidade desta, são dependentes dos fatores que interferem na reação, como pH, concentração do reagente, temperatura e do tipo de substrato.

O teor de amilose das farinhas (Tabela 7) foi alterado pela ação da modificação química, pois ocorreu uma redução de até 65% nos valores quando as farinhas foram tratadas, em todas as cultivares. Entretanto, quando modificadas, para uma mesma cultivar, as farinhas oxidadas apresentaram pequenas variações entre os tratamentos. Isto demonstra que a modificação ácida e oxidativa apresentam efeito despolimerizante, conforme citado por Boruch, (1985); Isbell & Frush, (1987); Hullinger, (1964).

Os maiores valores para o conteúdo de amilose foram observados na farinha de arroz Taim e os menores para a farinha de arroz Motti. O teor de amilose encontrado para os ensaios 2 e 5 (farinhas oxidadas de arroz Taim) são comparáveis ao teor de amilose da farinha de arroz Firmeza sem modificação.

Observa-se que a farinha oxidada de arroz Motti, na concentração de 4% de H_2O_2 e no tempo de ação de 5 horas, apresentou o menor teor de amilose 4,20, ocorrendo uma redução de 7,66 pontos percentuais no teor de amilose em relação à farinha não tratada.

4.3.3 Viscosidade da pasta

As características viscoamilográficas são muito representativas da intensidade das alterações a que é submetido o amido, podendo pequenas modificações na estrutura química do amido promoverem grandes alterações nas suas características reológicas. A gelatinização provocada por uma ação térmica seguida de uma ação mecânica nos grânulos de amido leva a uma quebra estrutural e, conseqüentemente,

uma perda da integridade do grânulo. A intensidade dessa alteração depende de diversos fatores como o tipo de amido (origem), da temperatura, do cisalhamento mecânico e de agentes químicos e biológicos (enzimas) presentes durante a gelatinização (CIACCO & CRUZ, 1982; NEW PORT, 1995).

O comportamento viscoamilográfico das pastas das farinhas de arroz oxidadas com peróxido de hidrogênio e sem modificação, está apresentado no Apêndice B e nas Figuras 13 a 18.

No Apêndice B, para as amostras tratadas, a viscosidade máxima variou de 413, 50 RVU (Motti, C = 4%, t = 21h) a 246,92 RVU (Taim, C = 4%, t = 21h), evidenciando um aumento do poder de inchamento do amido da farinha do arroz Motti, possivelmente em função de um aumento de cargas negativas no amido que facilitaria a hidratação. Entre as farinhas sem modificação o maior valor de V_{max} (viscosidade máxima) foi de 317,88 RVU para a cultivar Taim e o menor para a cultivar Motti, de 261,42 RVU.

Hebish et al. (1989) oxidaram amido de milho com hipoclorito e observaram que a viscosidade da pasta diminuiu com o aumento da concentração do hipoclorito. Já Parovuori et al. (1995) oxidando amido de batata com peróxido de hidrogênio verificaram que a viscosidade máxima foi obtida em um nível médio de oxidação. E para Dias (2001), que oxidou amido de mandioca, observou que em todos os tempos de oxidação por peróxido de hidrogênio apresentaram uma baixa interferência na viscosidade máxima.

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

A viscosidade mínima apresentou menor valores inferiores para as farinhas oxidadas do que para as sem tratamento. Para as farinhas tratadas, o maior efeito foi observado na cultivar Motti, seguido da cultivar Firmeza e Taim, indicando que a modificação ácida seguida de oxidação diminui a resistência do amido à temperatura e ao cisalhamento.

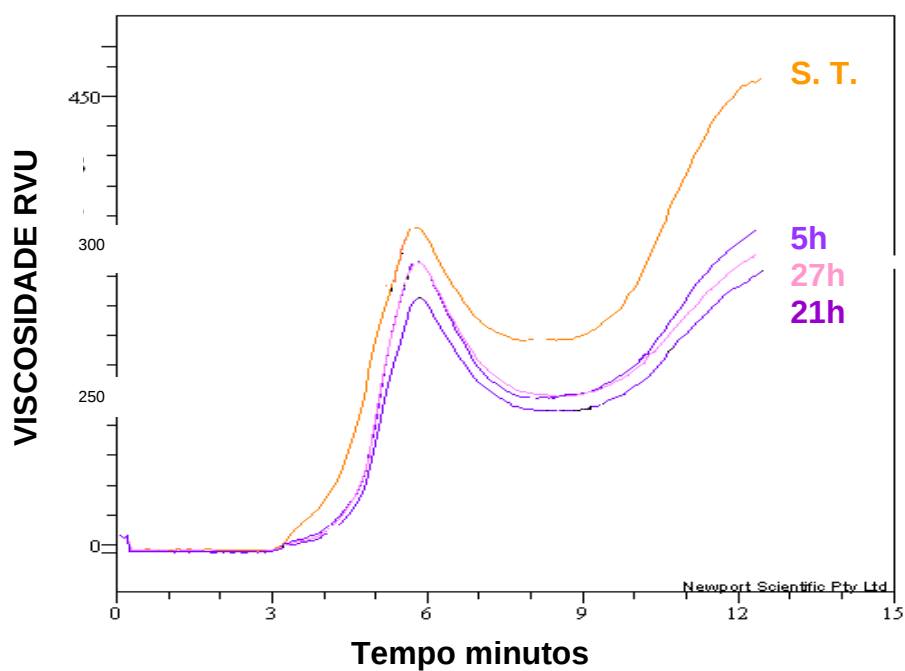


FIGURA 13. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Taim com 4% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

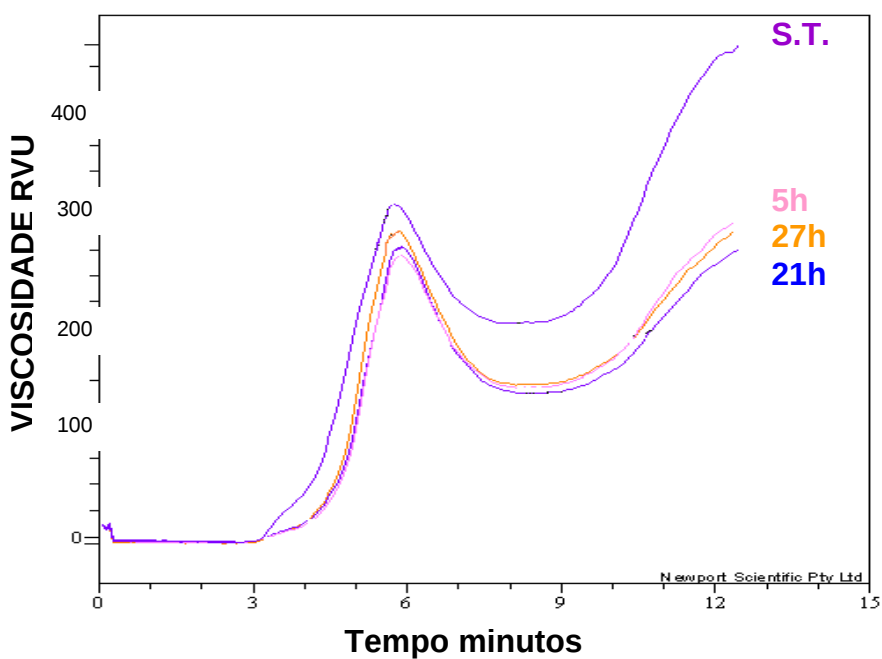


FIGURA 14. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Taim com 8% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

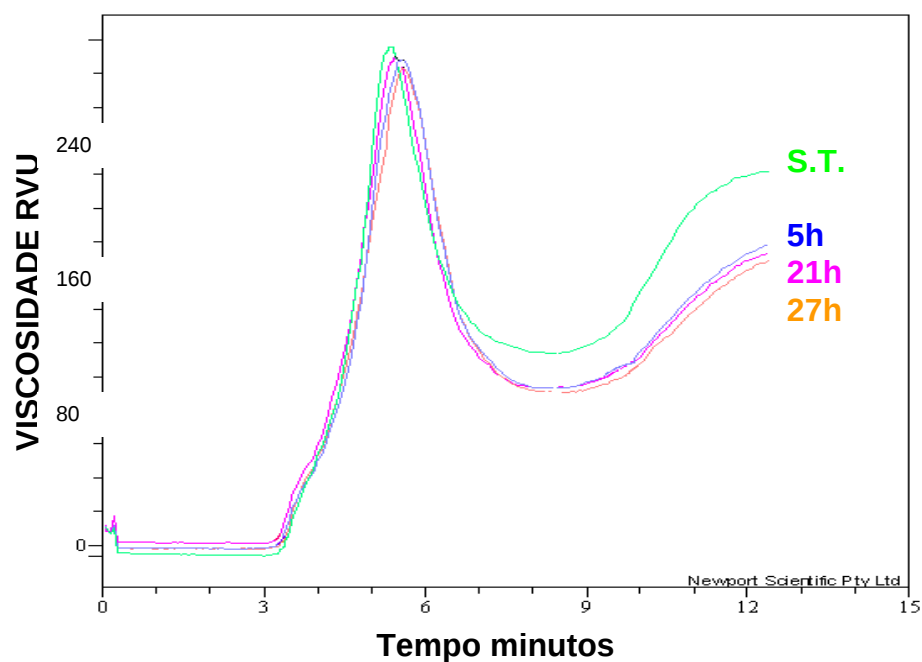


FIGURA 15. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Firmeza com 4% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 .g⁻¹ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

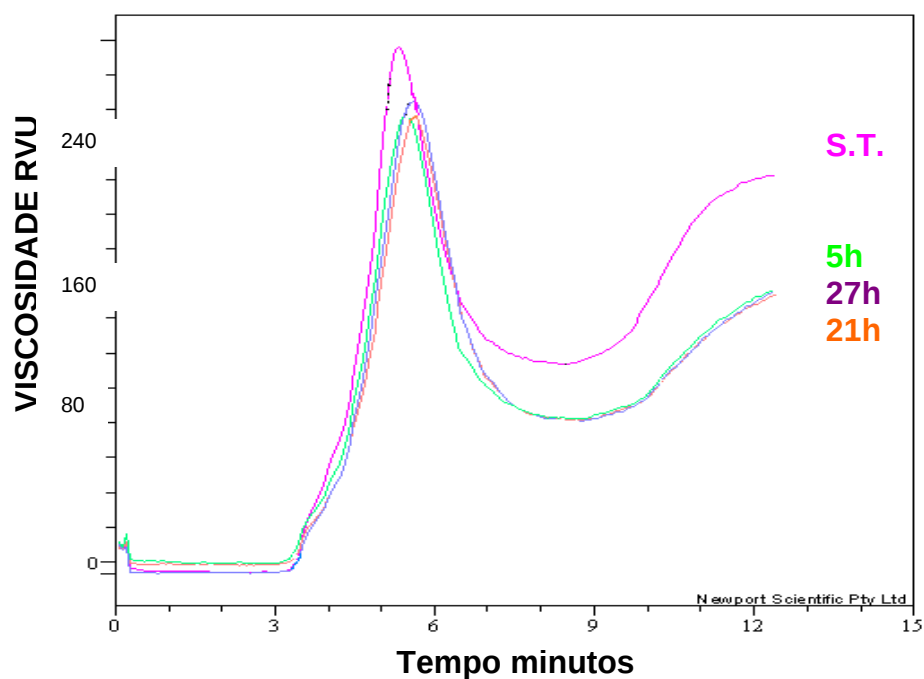


FIGURA 16. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Firmeza com 8% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 .g⁻¹ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

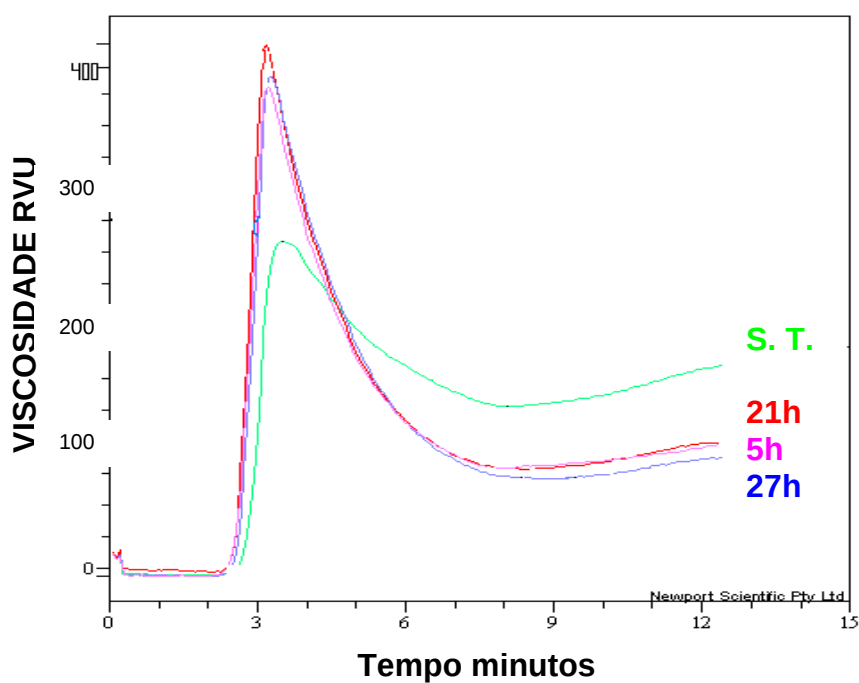


FIGURA 17. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Motti com 4% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

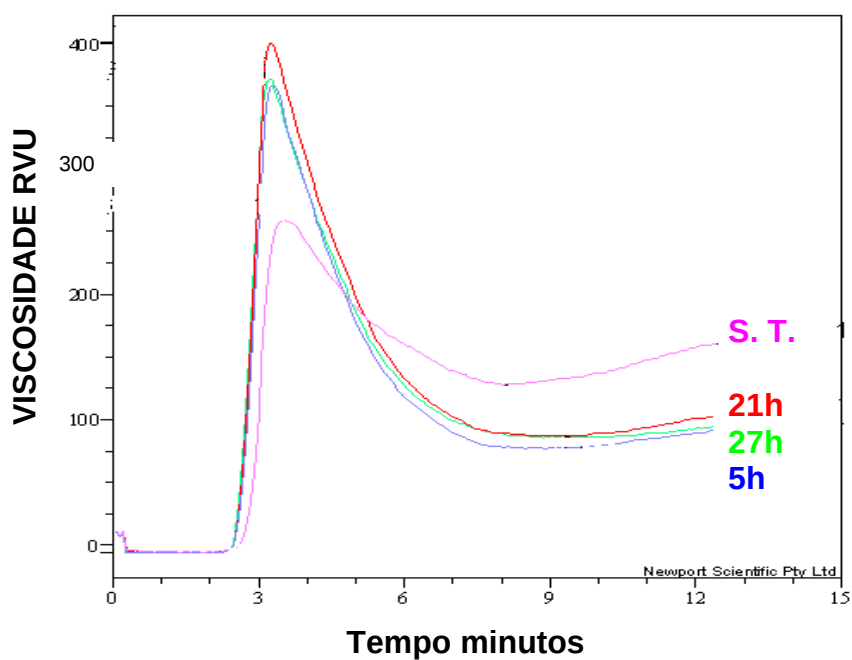


FIGURA 18. Curvas de viscosidade das farinhas sem tratamento (S. T.) oxidadas de arroz da cultivar Motti com 8% de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s) nos três tempos de tratamento 5, 21 e 27h.

Para Dias (2001), que observou em seu estudo que dentro de uma mesma condição ao longo do tempo, a viscosidade mínima também diminui, evidenciando que as condições que interferem na oxidação podem ser avaliadas com eficácia pela análise de viscosidade mínima, pois esta variável é suficientemente sensível para avaliar pequenas modificações no grânulo de amido submetido a um processo oxidativo com peróxido de hidrogênio, apresentando-se também bastante sensível à manutenção de temperaturas elevadas com agitação mecânica.

A viscosidade final também foi significativamente afetada pelas modificações nas farinhas de arroz, tendo em todas as farinhas modificadas menor valor do que a sua respectiva farinha sem modificação (Apêndice B). Os maiores valores de *Vmin* (viscosidade mínima) foram verificados na cultivar Taim e os menores para cultivar Motti. Observa-se nas Figuras 14 a 19 que para a *Vmin*, as cultivares, apesar da queda acentuada nos valores desta variável, ainda verifica-se tendência a retrogradação, característica influenciada principalmente pelo teor de amilose. A queda da *Vmin* está relacionada com rompimento das ligações glicosídicas do amido, verificada indiretamente com a redução no teor de amilose.

4.4 Ação de diferentes tempos de tratamento com ácido láctico e da oxidação sobre a farinha de arroz Firmeza

Em razão dos resultados dos tratamentos com ácido láctico seguido de oxidação, onde uma cultivar de baixo teor de amilose desenvolveu a capacidade de expansão e somente com ácido láctico durante 1 hora promoveu uma queda acentuada no teor de amilose das farinhas de arroz, procurou-se aumentar o tempo de reação do ácido láctico visando uma redução mais acentuada do teor de amilose e promovendo-se uma oxidação no tempo de reação e concentração de peróxido que apresentaram melhores resultados para expansão dos biscoitos descritos no **item 4.3**. Nesta etapa optou-se pela utilização da cultivar Firmeza, por apresentar teor de amilose médio, podendo com o tratamento ácido por um período maior de reação apresentar teor de amilose próximo ao verificado na farinha de arroz Motti tratada com ácido láctico durante 1 hora e oxidada durante 27 horas.

4.4.1 Volume específico e teor de amilose

Os valores de volume específico dos biscoitos elaborados com as farinhas de arroz Firmeza com tratamento ácido seguido de oxidação por peróxido de hidrogênio e o teor de amilose são alistados na Tabela 8.

O volume específico dos biscoitos elaborados a partir da farinha de arroz Firmeza variou entre os valores de 2,23 a 1,47mL/g, onde a farinha que apresentou a maior expansão do biscoito foi a de 6 horas de ação do ácido láctico. Verifica-se que apesar do aumento do volume ao decorrer do tempo de ação do ácido, os valores são pequenos quando comparados com resultados obtidos com amido de mandioca (DIAS, 2001; PLATA-OLVIEDO, 1998), que são superiores a 10mL/g e aos obtidos no item 4.2.2 do presente trabalho para as farinhas de arroz Motti modificadas com ácido láctico e oxidadas, que chegaram a valores de volume específico 15,80mL/g.

TABELA 8. Volumes específicos do teste do biscoito e teor de amilose das farinhas de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, em diferentes tempos de ação do ácido láctico.

Ensaio	t (h) ¹	V (mL/g) ²	Amilose (%)
1	2	1,55 ± 0,06 bc	16,8 ± 0,1 b
2	4	1,47 ± 0,15 c	16,9 ± 0,1 b
3	6	2,23 ± 0,04 a	16,5 ± 0,3 c
Firmeza*		1,75 ± 0,18 b	23,1 ± 0,20 a

Os resultados representam média de três determinações;

¹Tempo de ação do ácido láctico (horas);

²Volume específico dos biscoitos (mL/g);

*Farinhas de arroz sem tratamento;

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p < 0,05).

O teor de amilose (Tabela 8) alterou-se pelo tratamento ácido e a oxidação, pois a farinha não tratada apresentou 23,1% de amilose, onde o menor valor foi evidenciado no tratamento com 6 horas de ação do ácido seguido de oxidação, demonstrando que uma maior exposição ao ácido diminui o teor de amilose. Entretanto, a redução foi verificada a partir das 4 horas de tratamento com pequena variação,

passando de 16,9% para 16,5%, o que provavelmente impediu a obtenção de uma expansão satisfatória.

4.4.2 Conteúdo de carbonila e carboxila

O conteúdo de grupos funcionais provenientes da oxidação da farinha de arroz Firmeza, modificada por 3% de ácido láctico no tempo de ação de 2, 4 e 6 horas e por peróxido de hidrogênio na concentração de 8% de $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ amido b.s. durante 27 horas de reação, são apresentados na Tabela 9.

Os valores de carboxila variaram de 0,109 (Firmeza sem tratamento) a 0,169 do ensaio com 4h de ação do ácido láctico, entretanto, não ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de tratamento com ácido láctico seguido de peróxido de hidrogênio, demonstrando que o aumento do tempo de ação do ácido não intensifica a oxidação. O conteúdo de carbonila foi extremamente baixo para todos os tratamentos, não podendo ser detectado pelo método aplicado neste estudo.

TABELA 9. Conteúdo de carbonila (CO) e carboxila (COOH) da farinha de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, variando o tempo de ação do ácido láctico.

Ensaio	t (h) ^{1,4}	COOH/ 100 GU ⁴	CO/ 100 GU ⁴	Total (CO + COOH) ^{3,4}
1	02	0,155 ± 0,04 ab	*	0,155 ab
2	04	0,169 ± 0,01 a	*	0,169 a
3	06	0,130 ± 0,04 ab	*	0,130 ab
Firmeza²		0,109 ³ b	*	0,109 b

Os resultados representam média de três determinações. GU = unidades de glicose;

¹Tempo de ação do ácido láctico (horas);

²Farinhas de arroz sem tratamento;

³O desvio padrão dos dados foi inferior a 10^{-2} ;

⁴Concentração de peróxido de hidrogênio (% de $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ de amido b.s.);

* Valores indetectáveis;

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Para Isbell & Frush (1987) a reação do peróxido de hidrogênio sobre o amido é bastante complexa, e varia conforme condições do meio, do oxidante e do tipo de carboidrato, sendo mais eficiente em pH alcalino.

4.4.3 Viscosidade da pasta

O comportamento viscoamilográficos das farinhas pode ser visualizado na Figura 19.

A viscosidade da pasta das farinhas modificadas por 3% de ácido lático nos tempos de ação de 2, 4 e 6 horas e oxidadas com peróxido de hidrogênio na concentração de 8% no tempo de 27h, podem ser visualizadas na Apêndice C.

A variação dos valores de viscosidade máxima foi entre 296,38 a 263,56 RVU, para a viscosidade mínima a variação foi de 117,09 a 61,63 RVU e para a viscosidade final foi de 223,58 a 113,71 RVU.

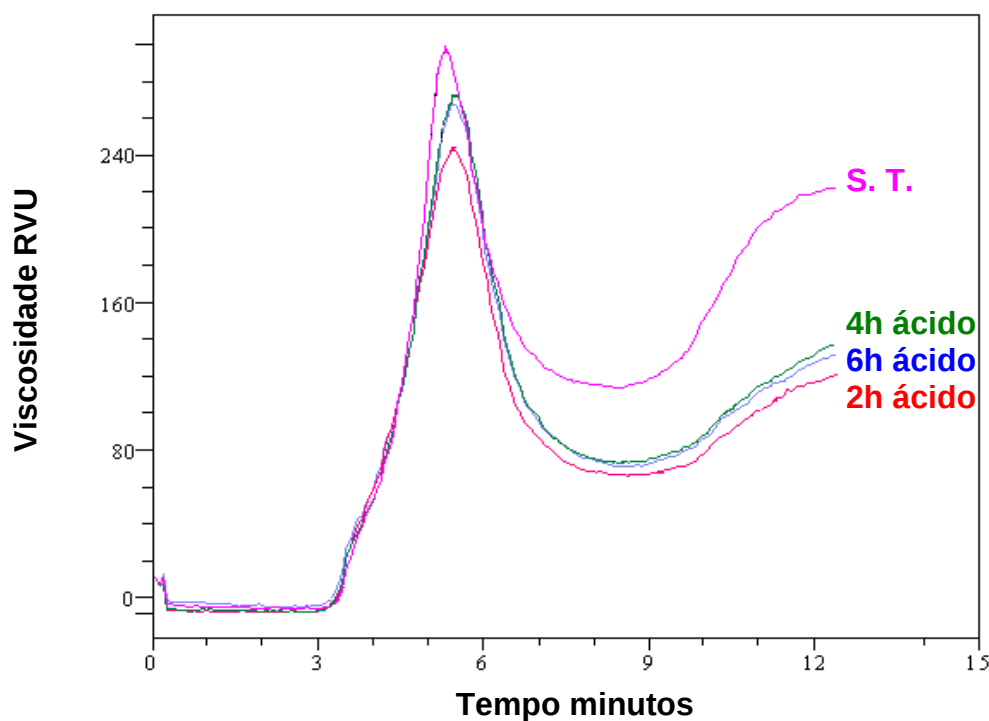


FIGURA 19. Curvas de viscosidade da farinha de arroz Firmeza sem tratamento (S. T.) e tratada com ácido nos tempos de 2, 4 e 6 horas, seguida de oxidação com 8% de peróxido de hidrogênio durante 27 horas.

As farinhas tratadas com ácido e oxidadas apresentaram menores viscosidades das pastas do que a farinha de arroz Firmeza normal. Os tratamentos com aplicação de ácido e oxidação apresentaram pequenas variações em suas características amilográficas.

Observa-se que as farinhas tratadas com ácido láctico seguida de oxidação apresentaram comportamentos semelhantes, indicando que para uma mudança no perfil da curva, visando uma redução no teor de amilose, proporcionando uma menor taxa de retrogradação, como as apresentadas pela farinha de arroz Motti modificada onde ocorreu o desenvolvimento da capacidade de expansão, haveria necessidade de uma maior ação do ácido ou oxidação. Tendo como parâmetros básicos para modificação ácida o tempo de reação, a temperatura e concentração do ácido, haveria necessidade da variação de outro parâmetro que não o tempo de reação, provavelmente a concentração do ácido, pois um aumento na temperatura poderia ocasionar a gelatinização do amido.

5 CONCLUSÕES

- Farinha de arroz com diferentes teores de amilose apresentaram comportamentos diferenciados quando submetidos à modificação ácida, com 3% de ácido láctico durante uma hora, e oxidativa, por peróxido de hidrogênio nas concentrações de 4 e 8% no tempo de ação de 5, 21 e 27 horas, sendo estas mais intensa na farinha com menor teor de amilose.
- A modificação das farinhas de arroz com 3% de ácido láctico durante o tempo de ação de uma hora, promoveu uma redução no teor de amilose e da viscosidade das pastas, com exceção da viscosidade máxima da farinha de arroz da cultivar Motti.
- A modificação ácida, 3% de ácido láctico durante uma hora, seguida de oxidação, por peróxido de hidrogênio nas concentrações de 4 e 8% no tempo de ação de 5, 21 e 27 horas, da farinha de arroz da cultivar Motti proporcionou o desenvolvimento da capacidade de expansão por ocasião do forneamento. Os melhores resultados para o volume dos biscoitos foram obtidos quando a concentração do oxidante foi de 8% (% de $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ amido b.s) e o tempo de reação de 27 horas.
- O aumento do tempo de reação do ácido láctico a partir de 1 hora a 3% ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) seguido de oxidação, por peróxido de hidrogênio na concentração de 8% durante 27 horas, promoveu alterações nas características químicas e reológicas da farinha de arroz Firmeza que não possibilitou o desenvolvimento da capacidade de expansão.

6 REFERÊNCIAS

- [1] AACC - AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods of the american association of cereal chemists**. 9ª ed. St. Paul, v. 1 e 2; 1995.
- [2] ALI, S. Z.; KEMPF, W. On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation. **Starch/Stärke**, Weinheim01, v.38, n.3, p.83-86, 1986.
- [3] ALONSO, M.L.; GARZÓN, E.; MELCÓN, B.; ZAPICO, J. Diseño experimental en reologia de alimentos líquidos y semilíquidos; I. Comportamiento de flujo inicial de alimentos infantiles preparados. **Alimentaria**, Madrid, v. 27, n. 213, p. 53-57, jun. 1990.
- [4] **Amidos**. Disponível em: <<http://www.setor1.com.br>>. Acesso em: Março 2004.
- [5] **Anuário brasileiro do arroz 2004**. Vida: O mundo reserva o ano de 2004 para discutir a cultura do arroz e planejar estratégias que permitam combater a fome. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta, 2004. 136p.
- [6] ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12ed., Washington, 1994. p.1975
- [7] AUTIO, K.; SUORTTI, T.; HAMUNEN, A.; POUTANEN, K. Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.29, p.155-161, 1996.
- [8] BECHTELL, D.B.; POMERANZ, Y. The rice kernel. In: POMERANZ, Y. **Advances in cereal science and technology**. Saint Paul. Minnessota: A.A.C.C., 1980. v.3, p. 73-109.
- [9] BILIADERIS, C. G.; PAGE, C. M.; SLADE, L.; JULIANO, B. O. Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of glanulare. **J. Agric. Food Chem.**, v.34, p. 6-14, 1986.
- [10] BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Can. Physiol. Pharmacol.** v.69, p.60-78, 1991.
- [11] BOBBIO, F.O.; BOBBIO P. A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo: Varela, p. 232, 1992.

- [12] BORUCH, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.37, n.3, p.91-98, 1985.
- [13] BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **Int. J. Biol. Macromol.**, v.23, p85-112, 1998.
- [14] CANAVESI, E. B.; PIROZI, M. R.; MACHADO, P. T.; MINIM, V.P.R. Efeito da concentração dos ingredientes nas características físico-químicas de pão de queijo. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. Resumos... Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997, p.39.
- [15] **Carboidratos X Amido.** Disponível em: <http://www.geocities.com/bioquimicaplicada/resumocarboidrato5a.htm>. Acesso em: jan. 2004.
- [16] CEREDA, M. P. Alguns Aspectos sobre a Fermentação da Fécula de Mandioca. Botucatu, 1973. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas, Universidade do Estado de São Paulo (UNESP).
- [17] CHINNASSWAMY, R.; UNNIKRISSNAN, K. R.; BHATTACHARYA, K.R. Rheological properties of certain processed rice products. **Starch**, **37**. 3: 99-103. 1985
- [18] CHUNG, K. M.; SEIB, P. A. Thin-boiling and non gelling adhesive prepared from maize and wheat starchs. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.43, n.11, p.441-446, 1991.
- [19] CIACCO, V. F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152p.
- [20] CONAB. <www.conab.gov.br>. **Indicadores de Agropecuária**, Estimativa de Safras, 2003.
- [21] **Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Volume 1 – propriedades gerais do amido. Campinas: Fundação Cargil, 2001. 219p.
- [22] CURÁ, J.A.; JANSSON, P.G.; KRISMAN, C.R. Amylose is not strictly linear. **Starch/Stärke**. v.47, n.6, p. 207-209, 1995.
- [23] D'APPOLONIA, B. L.; MacARTHUR, L. A. Effect of ingredients on contínuos bread-crumb pasting characteristics. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 51, p. 195-203, 1974.

- [24]DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.42, n.2, 2000.
- [25]DIAS, A. R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. Campinas, 2001. 119p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- [26]ELIAS, M.C. Tempo de espera para secagem e qualidade de arroz para semente e indústria. Pelotas, UFPel, 1998. 132p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas.
- [27]ELIASSON, A. C.; LARSSON, K.; ANDERSON, S.; HYDE, S. T.; NESPER, R.; SCENERING, H. G. On the structure of native starch – an analogue to the quartz structure. **Starch/Stärke**, v.39, n.5, p.47-152, 1987.
- [28]FARLEY, F. F.; HIXON R. M. Oxidation of raw starch granules by electrolysis in alkaline sodium chloride solution. **Industrial Engineering Chemistry**, 34, p.677-681, 1942.
- [29]FISCHER, V. S. K.; PILLER, F. Neue eskenntnisse über den abbau der stäorch mitmhypochlorit. 7. Untersuchung der wirkung der hypochloritoxydation auf amylose mit hilfe des abbaues mit (-amylase und bestimmung des jodbindungsvermögens. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.30, n.1, p.4-7, 1978.
- [30]FLOOR, M.; SCHENK, M. K.; KIEBOOM, A. P. G.; VAN-BEKKUM, H. Oxidation of maltodextrins and starch by the system tungstate-hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.41; n.8, p.303-309, 1989.
- [31]FONTAINE, T.; D’HUST, C.; MADDELEIN, M. L.; ROUTIER, F.; PÉPIN, T.M. WIERUSZESKI, J. M.; DELRUE, B. Toward na understanding of biogenesis of the starch granule. **Biochem. Molecular Biol.**, v.268, n.22, p.16223-1623, 1993.
- [32]FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. Hypoclorite oxidation of barley and potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.47, n.10, p.371-377, 1995.
- [33]FRENCH, D. Chemical and physical proprieties of starch. **J. Anim. Sci.**, v.37, n.4, p.1048-1061, 1973.
- [34]FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. 2ed, London: Academic Press, 1984. p.183-247.

- [35] GALLIARD, T. (Ed.). Starch: properties and potential. Chichester: John Wiley; Sons, 1987. 151p. (**Critical Reports on Applied Chemistry, 13**).
- [36] GUIMARÃES, E. P. **Reunião Técnica do arroz Irrigado da Região, 7**. Campinas, São Paulo – Brasil. 22 a 25 de agosto de 1989.
- [37] GUTHRIE, D. R. The “dialdehydes” from the periodate oxidation of carbohydrates. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, New York, v.16, p.105-158, 1961.
- [38] HAN, J. S.; AHN, S.Y. Characteristics in oxidation of korean corn starch with sodium hypochlorite. **Korean Journal of Food Science and Technology**, Seoul, v.29, n.6, p.1094-1100, 1997.
- [39] HEBEISH, A.; EL-TRALOUTH, I.; REFAI, R.; RAGHEB-DOKKI, A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.41, n.8, p.293-298, 1989.
- [40] HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; YASUDA, M. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydr. Res.*, v.94, p.205-209, 1981.
- [41] HOSENEY, R.C. **Principios de Ciencia y Tecnologia de Los Cereales**. Zaragoza: ACRIBIA, 1991. 321p.
- [42] HOUSTON, D.F. **Rice Chemistry and Technology**. vol. IV, Chapter 2, Monograph series. P.24-35, 1985.
- [43] HULLINGER, C. H. Hypochlorite-oxidized starch: In: WHISTLER, R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**. New York: Academic Press, 1964. v.4, p.313-315.
- [44] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 2.ed. São Paulo, 1976. 99p.
- [45] ISBELL, H. S.; FRUSH, H. L. Mechanisms for hydroperoxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.161, p.181-193; 1987.
- [46] JANE, J.; CHEN, I.I.; LEE, L.F.; McPHERSON, A. E.; SONG, K.S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chem.** V.76, p. 629-637, 1999.
- [47] JARDIM, A. **Planeta arroz 2000**. Cachoeira do Sul, 2000. p6.

- [48] KARAM, L. B.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. **Misturas de farinha de aveia e amido de milho com alto teor de amilopectina para produção de "snacks"** In: Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, jan/mar. 2005
- [49] KASEMSUWAN, T.; JANE, J.; SCHINABLE, P.; STINARD, P.; ROBERTSON, D. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (Ac1-5180) maize starch. **Cereal Chem.**, v. 72, p.457-464, 1995.
- [50] KENT, N.L. Rice. In: **Tecnology of cereals**. ed.3, Oxford, Pergamon Press, 1983. p.184-191.
- [51] KUAKPETOON, T.; WANG Y.-J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**, 53, p. 211-218, 2001.
- [52] LINEBACK, D.R. The starch granule: organization and properties. **Baker's Dig.** v. 58, p. 16-21, 1984.
- [53] MACHADO, L. M. P. Pão sem glúten: Otimização de algumas variáveis de processamento, 186p., 1996. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [54] MAEDA, K. C.; CEREDA, M. P.; **Avaliação de duas metodologias de expansão ao forno do polvilho azedo**. In: Ciênc. Tecnol. Aliment. v.21, n.2. Campinas, May/Aug. 2001
- [55] MANNERS, D. J.; MATHESON, N. K. The fine structure of amylopectin. **Carbohydr. Res.**, v.90, p.99-110, 1981.
- [56] MANDARINO, J. M. G. **Componentes do trigo: características físico-químicas, funcionais e tecnológicas**. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. Londrina, PR. 30 p. 1994.
- [57] MARTIN, M.; FITZGERALD, M.A. Protein in rice grains influence cooking properties! In: Journal of Cereal Science 36 (2002), p.285-294
- [58] MARTINEZ, C. Y; CUEVAS, F. **Evaluacion de la calidad culinaria y molinera del arroz**. Cali: CIAT, 1989, 75p.
- [59] MEHLTRETTER, C. L. Dialdehyde starch. In: WHISTLER, R. L. **Methods in carbohydrate chemistry**. New York: Ademic Press, 1964. v.4: Starch, p.316-317.
- [60] MEHLTRETTER, C. L. Production and use of dialdehyde starch. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnology**. New York: Ademic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.423-444.

- [61] MILES, M. J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, P. D.; RING, S. G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**. v. 135, p.271-281, 1985.
- [62] MILITZ, C. C. **Farinha de arroz amitec**: boletim informativo. Pelotas, Josapar, 2002. 3p.
- [63] MONKS, J. L. F. Influência das propriedades funcionais reológicas no desempenho industrial e nas características de consumo em grãos de arroz irrigado, 2001. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas.
- [64] MORRISON, W. R. Starch lipids and how they relate granule structure and functionality. **Cereal Foods World**. v. 40, p.437-445, 1995.
- [65] NEWPORT CIENTIFIC. **Operation manual for series 3: Rapid visco analyser using Termocline for Windows**. Warriewood, june, 1995. 92p. (catálogo)
- [66] NIEUWENHUIZEN, M. S.; KIEBOOM, A. P. G.; BEKKUM-VAN, H. Preparation and calcium complexation properties of a series of oxidized polysaccharides. Structural and conformation effects. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.37, n.6, p.192-200, 1985.
- [67] PAROVUORI, P., HAMUNEN, A., FORSSELL, P., AUTIO, K. POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.43, p.19-23, 1995.
- [68] PLATA-OLVIEDO, M. S. V.; **Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca**. Campinas, 1991. 135p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [69] PLATA-OLVIEDO, M. S. V.; **Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas**. Campinas, 1998. 114p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [70] PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R.; TEIXEIRA, A. L. S. Féculas fermentadas na fabricação de biscoitos: estudo de fontes alternativas. In: Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 19(2): 287-293, mai-ago, 1999.
- [71] PEREIRA, J.; CIACCO, C. F.; VILELA, E. R.; PEREIRA, R. G. F. A. **Função dos ingredientes na consistência da massa e nas características do pão de queijo**. In: Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 24(4): 494-500, out-dez, 2004.

- [72] RADLEY, J.A. The manufacture of modified starchs. In: RADLEY, J. A. **Starch: production technology**. London: Applied Science Publishers. 1976. P.449-479.
- [73] Resolução - CNNPA nº 12, de 1978 D.O de 24/07/1978 – **Anvisa**.
- [74] **Rice starch**. Disponível em: <www.abingredients.com>. Acesso em: Jan. 2004.
- [75] **Riquezas naturais do amido, ANO II - Nº7 - Junho - Agosto/2004**. Disponível em: <www.raizes-ong.org.br/portugues/indexpor.htm>. Acesso em: Out. 2004.
- [76] RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. **Starch derivative**: production and uses. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch. Chemistry and Tecnology**. 2 ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.311-388.
- [77] SANDHYA-RANI, M.R.; BHATTACHARYA, K.R. Rheological properties of rice flour slurries and pastes. **J. Food Sci. Techonol.** 22(6): 322-326, 1985.
- [78] SCALLET, B. L. & SOWELL, E. A. **Production and use of hypochlorite-oxidized starchs**. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnology**. New York: Ademic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.337-351.
- [79] SCHMORAK, J.; MEJZLER, D.; LEWIN, M. Mild oxidation of wheat starch and waxy maize starch by sodium hypochlorite in the alkaline pH range. **Starch/Stärke**, 14, p.278-290, 1962.
- [80] SCHMORAK, J.; LEWIN, M. The chemical and physicochemical properties of wheat starch mildly oxidized with alkaline sodium hypochlorite. **Journal of Polymer Science Part A**, 1, p.2601-2620, 1963.
- [81] SILVA, C. E. M. da; FAÇANHA, S. H. F. Investigação da expansão da estrutura do amido de mandioca modificado por fermentação natural: efeito do teor de umidade e do grau de gelatinização. **Anais do XV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de alimentos**. Poços de Caldas, MG, seção 3, pôster 29, 1996.
- [82] SHANNON, J.C.; GARWOOD, D.L. Genetics and physiology of starch deveplments. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. (Eds.) **Starch: chemistry; techonogy**, New York: Academic Press, p. 25-86, 1984.
- [83] SMITH, R. J. Characterization and analysis of starchs. In: WHISTLER, R. L.; PACHALL, U.F. **Starch: chemistry and tecnology**. v.2: Characterization and analysis of starches. New York: Ademic Press, 1967. p.620-625.
- [84] STATSOFT – **Statistic**. Tulsa: Statsoft, 1991, v.1, 935p.
- [85] SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial and native starches. **Starch/Stärke**, v.37, p.1-5, 1985.

- [86] TAKEDA, Y.; TOMOOKA, S.; HIZUKURI, S. Structures of branched and linear molecules of rice amylose. **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 267-272, 1993.
- [87] TORNEPORT, L. J. SALOMONSSON, A. C.; THEANDER, O. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 42, n.11, p.413-417, 1990.
- [88] UNNIKRISHNAN, K. R.; BHATTACHARYA, K.R. Research note: Cold-slurry viscosity of processed rice flour. **J. Text. Stud.** 14, 21-30, 1983.
- [89] VAN DER BURGT, Y. E. M.; BERGSMA, J.; BLEEKER, I. P.; MIJLAND, P. H. C.; KAMERLING, J.P.; VLIGHENHART, J. F. G. Structural studies on methylated starch granules. **Starch/Stärke**, v.52, n. 2-3, p.40-43, 2000.
- [90] WALKER, C. E.; ROSS, A.S.; WRIGLEY, C.W. Accelerated starch-paste characterization with the rapid visco analyzer. *Cereal Foods World*, saint Paul, v.33, n.6, p.491-494, 1988.
- [91] WANG, Y. -J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. In: **Carbohydrate Polymers**, 52 (2003), p.207-217.
- [92] WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. Saint Paul: AACC, 1997. p. 117-151.
- [93] WURZBURG, O. B. Forty years of industrial starch research. **Cereal Foods World**, v.31, n.12, 897-903, 1986a.
- [94] WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986b. 277p.
- [95] WURZBURG, O. B. Converted starches. In: WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.17-40.
- [96] YU, X.; HOUTMAN, C.; ATALLAR, R.H. The complex of amylose and iodine. **Carbohydr. Res.**, v. 292, p. 129-141, 1996.
- [97] ZIDERMAN, I.; BEL-YACHE, J. Mild oxidation of starches with aqueous bromine. Part I. Kinetics and products analysis. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.27, n.1, p.341-352, 1973.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Características Viscoamilográficas e Teor de Amilose das Farinhas de Arroz Taim, Firmeza e Motti sem modificação e com modificação ácida por ação do ácido láctico durante 1 hora.

Farinha Arroz	t (h) ¹	Viscosidade da pasta (RVU)			Amilose (%)
		Máxima	Mínima	Final	
Taim	0	317,88 ± 0,21 a	203,04 ± 1,21 a	461,96 ± 8,54 a	30,6 ± 0,24 a
Taim	1	250,17 ± 2,50 e	85,71 ± 0,37 d	184,25 ± 1,83 c	25,2 ± 0,10 b
Firmeza	0	296,38 ± 0,05 c	114,09 ± 0,92 c	223,58 ± 1,75 b	23,1 ± 0,20 c
Firmeza	1	222,71 ± 0,96 f	46,17 ± 0,75 f	93,38 ± 2,13 e	16,3 ± 0,10 d
Motti	0	261,42 ± 2,42 d	128,63 ± 0,80 b	160,96 ± 0,38 d	11,9 ± 0,11 e
Motti	1	309,46 ± 0,46 b	61,21 ± 0,12 e	73,08 ± 0,50 f	4,6 ± 0,20 f

Os resultados representam média de três determinações;

¹Tempo de ação do ácido láctico (3% g amido⁻¹ b.s) em horas;

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p< 0,05).

APÊNDICE B - Características viscoamilográficas das farinhas de arroz Taim, Firmeza e Motti, sem tratamento e com oxidação por peróxido de hidrogênio.

E *	Farinhas Arroz	C (%) ¹	t (h) ²	Viscosidade da pasta (RVU)		
				Máxima	Mínima	Final
1	Taim	4	05	284,88 ± 0,21 ghi	146,00 ± 1,25 c	314,96 ± 2,54 b
2	Taim	4	21	246,92 ± 0,84 l	133,54 ± 0,46 e	272,88 ± 1,38 e
3	Taim	4	27	282,20 ± 0,88 hi	149,34 ± 0,17 b	294,17 ± 0,34 d
4	Taim	8	05	270,13 ± 0,71 j	142,29 ± 0,21 d	304,67 ± 3,92 c
5	Taim	8	21	279,04 ± 1,54 h	135,21 ± 1,46 e	273,00 ± 2,00 e
6	Taim	8	27	293,54 ± 0,29 fg	143,96 ± 1,46 c	290,84 ± 1,58 d
7	Firmeza	4	05	289,92 ± 3,38 fgi	94,42 ± 2,21 h	178,54 ± 1,75 g
8	Firmeza	4	21	289,50 ± 2,00 gi	91,00 ± 2,08 i	171,71 ± 2,13 g
9	Firmeza	4	27	286,88 ± 1,75 i	92,63 ± 1,5 hi	171,50 ± 0,29 g
10	Firmeza	8	05	258,04 ± 1,17 kl	81,63 ± 0,38 k	157,08 ± 0,42 hi
11	Firmeza	8	21	253,33 ± 2,50 l	80,30 ± 0,88 k	153,63 ± 0,30 i
12	Firmeza	8	27	264,42 ± 0,79 jk	80,63 ± 0,55 k	155,50 ± 0,25 hi
13	Motti	4	05	385,09 ± 4,59 c	80,00 ± 0,92 k	98,25 ± 0,17 jk
14	Motti	4	21	413,50 ± 1,50 a	78,67 ± 0,50 k	100,58 ± 0,25 j
15	Motti	4	27	394,38 ± 4,30 b	70,62 ± 0,13 l	87,00 ± 0,08 l
16	Motti	8	05	368,84 ± 1,92 d	77,25 ± 0,50 k	91,50 ± 0,08 kl
17	Motti	8	21	397,50 ± 3,25 b	85,79 ± 0,79 j	100,96 ± 0,96 j
18	Motti	8	27	370,50 ± 1,67 d	85,16 ± 0,09 j	94,42 ± 0,25 jk
Taim*				317,88 ± 0,21 e	203,04 ± 1,21 a	461,96 ± 8,54 a
Firmeza*				296,38 ± 0,05 f	114,09 ± 0,92 g	223,58 ± 1,75 f
Motti*				261,42 ± 2,42 k	128,63 ± 0,80 f	160,96 ± 0,38 h

Os resultados representam média de três determinações.

¹Concentração de peróxido de hidrogênio (% de H₂O₂.g⁻¹ de amido b.s);

²Tempo de reação do peróxido de hidrogênio;

* Farinhas de arroz sem modificação ácida ou oxidação;

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p< 0,05).

APÊNDICE C - Características viscoamilográficas da farinha de arroz Firmeza oxidada com 8% de peróxido de hidrogênio durante o período de 27h, variando o tempo de ação do ácido láctico.

Ensaio	t (h) ¹	Viscosidade da pasta (RVU)		
		Máxima	Mínima	Final
1	2	258,31 ± 16,55 c	61,63 ± 5,05 c	113,71 ± 9,88 c
2	4	263,56 ± 5,41 bc	74,35 ± 2,73 b	135,31 ± 2,95 b
3	6	277,21 ± 3,46 b	66,88 ± 6,22 bc	124,92 ± 2,81 bc
Firmeza*		296,38 ± 0,05 a	114,09 ± 0,92 a	223,58 ± 1,75 a

Os resultados representam média de três determinações.

¹Tempo de ação do ácido láctico (horas);

*Farinhas de arroz sem tratamento;

Letras diferentes na mesma coluna evidenciam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey (p< 0,05).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)