

NÁDIA KRIEGER

Amido de Milho Pré-Gelatinizado por Extrusão: Estudo
das Variáveis de Processo e do Efeito da
Adição de Emulsificantes

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Mestre.

CURITIBA

1988

ORIENTADOR

PROF. DR. MOACIR KAMINSKI

Aos meus filhos,
Fernando e Carolina.

Esta pesquisa só foi realizada graças ao apoio financeiro da Nutrimental S.A. Ind. e Comércio de Alimentos.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Moacir Kaminski, pela orientação segura, estímulo, amizade e conhecimentos transmitidos.

- A Nutrimental S/A Indústria e Comércio de Alimentos, por tornar possível a realização deste trabalho.

- Ao Curso de Mestrado em Tecnologia Química (Alimentos) da UFPR e a seus professores, especialmente aos professores Henrique Kehler e Gilvan Wosiacki.

- A Universidade Estadual de Londrina, através do Professor Doutor Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva, pela valiosa colaboração na aplicação e análise da Metodologia de Superfície de Resposta, e pelo uso do computador.

- A Faculdade de Engenharia de Alimentos, FEA, da UNICAMP, através dos Professores Drs. César Francisco Ciacco e Norma Mancilla Diaz por possibilitarem a realização dos experimentos referentes à extrusão e pelas sugestões recebidas.

- Aos Eng^{os} João Alberto Bordignon e Iluir Zanoncini, da Nutrimental S/A, que viabilizaram o convênio com a Universidade Federal do Paraná, pelo apoio e orientação recebidos.

- A Professora Dra. Maria Vitória Grossmann (UEL), pela colaboração.

- À Grinsted do Brasil Ind. e Com. Ltda. e à Ind. Químicas de Sínteses e Fermentações Ltda., pelo fornecimento dos emulsificantes e orientação técnica.

- A Marileusa D. Chiarello pela amizade, estímulo e contribuição efetiva na realização deste.

- Aos meus amigos Franz Salces Ruiz e Cláudio E. Mendes da Silva, pelas informações, incentivo e amizade nas horas difíceis.

- Aos meus colegas e amigos da Nutrimental, que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho, especialmente à Marinez P. Fanha, Márcia Coelho, Ana Roseli Fuckner e Lucimar Zerbato (datilografia), Paulo Popp (fotografias), Maria Ferreira (pelo auxílio no levantamento bibliográfico), e Selma Manfrin, responsável pela confecção das figuras.

- Aos funcionários e amigos do Laboratório de Cereais da FEA.

- Às minhas colegas da UFPR Cristina Leise B. Monteiro e Rosângela M.F. de Oliveira, pelo apoio e amizade.

- A Celya Solange Cubas, cuja participação foi fundamental.

S U M Á R I O

	<u>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</u>	x
	<u>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</u>	xii
	<u>LISTA DE QUADROS</u>	xviii
	<u>LISTA DE TABELAS</u>	xxii
	<u>RESUMO</u>	xxiii
1	<u>INTRODUÇÃO</u>	01
2	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	04
2.1	ASPECTOS GERAIS SOBRE O AMIDO	04
2.2	GELATINIZAÇÃO DO AMIDO	05
2.3	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO DE AMI- DO	07
2.4	RETROGRADAÇÃO	11
2.5	O PROCESSO DE EXTRUSÃO: GENERALIDADES	13
2.6	EFEITOS DA EXTRUSÃO SOBRE O AMIDO	16
2.6.1	MUDANÇAS FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS	16
2.6.2	EFEITO NAS PROPRIEDADES GERAIS DO AMIDO EXTRU- SADO	18
2.6.2.1	Efeito nas características de viscosidade ..	20
2.6.2.2	Efeito no índice de absorção de água (IAA) e no índice de solubilidade em água (ISA)	22
2.6.2.3	Efeito na estrutura e no grau de expansão ..	23

2.7	EFEITO SOBRE O TORQUE	25
2.8	EMULSIFICANTES: GENERALIDADES	26
2,8.1	INTERAÇÃO DOS EMULSIFICANTES COM O AMIDO: A FOR- MAÇÃO DO COMPLEXO	27
2.8.2	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PRO- PRIEDADES FÍSICAS DO AMIDO	31
2.8.2.1	Efeito nas propriedades de inchamento e solu- bilidade do grânulo	32
2.8.2.2	Efeito nas propriedades de pasta do amido ...	32
2.8.2.3	Efeito na retrogradação e nos géis de amido..	36
2.8.3	INFLUÊNCIA DO ESTADO FÍSICO DOS EMULSIFICANTES NA INTERAÇÃO COM OS COMPONENTES DO AMIDO :.....	37
3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	44
3.1	MATERIAIS	44
3.1.1	MATÉRIA-PRIMA	44
3.1.2	EMULSIFICANTES	44
3.1.3	REAGENTES	48
3.1.4	EQUIPAMENTOS	48
3.2	MÉTODOS	49
3.2.1	MÉTODOS ANALÍTICOS	49
3.2.1.1	Umidade	49
3.2.1.2	Amido	50
3.2.1.3	Proteínas -.....	50
3.2.1.4	Cinzas	50
3.2.1.5	Fibras	50
3.2.1.6	Gordura	51
3.2.1.7	Amilose	51
3.2.1.8	Granulometria	51

3.2.1.9	Densidade aparente	52
3.2.1.10	pH	52
3.2.1.11	Índice de acidez	52
3.2.1.12	Índice de absorção de água (IAA)	52
3.2.1.13	Índice de solubilidade em água (ISA)	53
3.2.1.14	Propriedades de pasta	53
3.2.1.15	Grau de expansão do amido de milho extrusado	55
3.2.1.16	Torque	55
3.2.2	EXTRUSÃO DO AMIDO	55
3.2.2.1	Equipamento	55
3.2.2.2	Condicionamento das amostras de amido não-pro- cessado	56
3.2.2.3	Alimentação	57
3.2.2.4	Processamento	59
3.2.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	60
3.2.3.1	Delineamento experimental	60
3.2.3.2	Análise dos resultados	65
3.2.3.3	Testes confirmatórios	66
3.2.4	EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIE- DADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO..	67
3.2.4.1	Efeito nas propriedades de pasta	68
3.2.4.2	Efeito nos testes de retrogradação	68
3.2.4.3	Efeito na rigidez dos géis	69
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	70
4.2	PROPRIEDADES GERAIS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS	71
4.2.1	VISCOSIDADE INICIAL (y_1)	73
4.2.2	VISCOSIDADE A QUENTE (95°C) (y_2)	79

4.2.3	VISCOSIDADE FINAL A 30 ^o C (y ₃)	87
4.2.4	ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA - IAA (y ₄)	94
4.2.5	ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA - ISA (y ₅)	103
4.2.6	DENSIDADE APARENTE (y ₆)	111
4.2.7	GRAU DE EXPANSÃO (y ₇)	117
4.2.8	TORQUE DO MOTOR (y ₈)	126
4.3	ENSAIOS CONFIRMATÓRIOS	129
4.4	EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDA- DES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	133
4.4.1	CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO ..	133
4.4.2	EFEITO NA DISPERSÃO DO AMIDO EM ÁGUA	135
4.4.3	EFEITO NAS PROPRIEDADES DE PASTA	135
4.4.3.1	Viscosidade inicial	145
4.4.3.2	Viscosidade máxima no aquecimento	147
4.4.3.3	Viscosidade a quente (95 ^o C) e viscosidade após 20 minutos de cozimento a 95 ^o C	152
4.4.3.4	Viscosidade final a 30 ^o C	158
4.4.4	EFEITO NA RETROGRADAÇÃO DO AMIDO DE MILHO EX- TRUSADO	162
4.4.5	EFEITO NA RIGIDEZ DOS GÊIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	174
5	<u>CONCLUSÕES</u>	179
5.1	EXTRUSÃO DO AMIDO DE MILHO	179
5.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES EM PROPRIEDA- DES FÍSICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	181
	<u>ABSTRACT</u>	183
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	184

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CSL:	estearoil-2-lactil lactato de cálcio
C.V.:	coeficiente de variação
DATE:	ácido diacetil-tartárico
DGMS:	monoglicerídeo saturado, destilado
F:	teste de variância
GL:	graus de liberdade
IAA:	índice de absorção de água (g gel/g matéria-seca)
ISA:	índice de solubilidade em água (%)
MG:	monoglicerídeo
MGhi:	monoglicerídeo Dimodan hidrato
MGS:	monoglicerídeo Dimodan pó
MSR:	Metodologia de Superfície de Resposta
p:	significância estatística
QM:	quadrado médio (na regressão)
R:	coeficiente de correlação estatística
SSL:	estearoil-2-lactil lactato de sódio
SAS:	Sistema de Análise Estatística
SQ:	soma dos quadrados (na regressão)
Tc:	ponto Kraft de um emulsificante (°C)
UA:	unidades amilográficas, no viscoamilógrafo Brabender
URG:	unidade de rigidez do gel (g)
x_i :	valor codificado da variável X_i (para MSR)
X_i :	valor real da variável X_i
\bar{X}_i :	valor real da variável X_i no ponto central

x_1 :	umidade da matéria-prima (% , base úmida)
x_2 :	diâmetro da matriz (mm)
x_3 :	temperatura de extrusão ($^{\circ}\text{C}$)
\hat{y}_i :	variável dependente nas equações polinomiais da MSR
y_1 :	viscosidade inicial a 30°C (U.A.)
y_2 :	viscosidade a quente (95°C) (U.A.)
y_3 :	viscosidade final a 30°C (U.A.)
y_4 :	índice de absorção de água (IAA)
y_5 :	índice de solubilidade em água (ISA)
y_6 :	densidade aparente (g/cm^3)
y_7 :	grau de expansão
y_8 :	torque no eixo do extrusor (gfm)

Letras gregas

β_i :	coeficientes na equação polinomial da MSR
ϵ :	resíduo do erro experimental da MSR
σ^2 :	variância

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA

1	AMILOGRAMAS TÍPICOS DE AMIDO DE BATATA, TRIGO E MILHO	09
2	ESQUEMA SIMPLIFICADO DO EXTRUSOR DE COZIMENTO	14
3	EFEITOS DA TEMPERATURA DE EXTRUSÃO NA EXPANSÃO, RESISTÊNCIA À QUEBRA, VISCOSIDADE A 50°C, ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE SOLUBILIDADE DE ÁGUA DO "GRITS" DE MILHO EXTRUSADO	19
4	DIAGRAMA DE FASE DOS EMULSIFICANTES MONOGLICERÍDEO DESTILADO E ESTEAROIL-2-LACTIL-LACTATO DE SÓDIO A pH 7, EM SISTEMA AQUOSO	39
5	FORMAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS: LAMELAR E GEL α -CRISTALINO	40
6	RELAÇÃO ENTRE FLUXO MÁSSICO E A VELOCIDADE DE ROSCA SEM-FIM DO ALIMENTADOR	58
7	EFEITO DO TEOR DE UMIDADE SOBRE A VISCOSIDADE A FRIO, COM DIFERENTES TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ : 3 mm	76

FIGURA

8	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE A FRIO, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	78
9	CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A VISCOSIDADE A QUENTE (y_2): EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm.	83
10	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO. DIÂMETRO DA MATRIZ : 3 mm	84
11	EFEITO DA UMIDADE SOBRE A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	86
12	CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA A VISCOSIDADE FINAL (y_3): EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	90
13	EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE FINAL A 30°C (y_3) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS CONDIÇÕES DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	92
14	EFEITO DA UMIDADE NA VISCOSIDADE FINAL DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO (y_3), EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	93
15	CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (y_4): EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	98

FIGURA

16	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O IAA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM QUATRO DIFERENTES NÍVEIS DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	100
17	EFEITO DA UMIDADE SOBRE O IAA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	101
18	CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (y_5): EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ : 3 mm	107
19	EFEITO DA UMIDADE SOBRE O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	109
20	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS NÍVEIS DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm	110
21	CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A DENSIDADE APARENTE (y_6): EFEITO COMBINADO DA TEMPERATURA E DO DIÂMETRO DA MATRIZ. UMIDADE: 20%	114
22	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DENSIDADE APARENTE (y_6) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS DIÂMETROS DA MATRIZ E UMIDADE DE 20%	115
23	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O GRAU DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM DIFERENTES DIÂMETROS DA MATRIZ E UMIDADE DE 20%	120

FIGURA

24	EFEITO DO DIÂMETRO DA MATRIZ NO GRAU DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM DIFERENTES TEMPERATURAS. UMIDADE DE 20%	121
25	FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	124
26	FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO ..	125
27	CURVAS AMILOGRÁFICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 0,5%, BASE AMIDO	137
28	CURVAS AMILOGRÁFICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 1,0%, BASE AMIDO	138
29	EFEITO DE EMULSIFICANTES MGh _i SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	139
30	EFEITO DO EMULSIFICANTE MGS SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	140
31	EFEITO DO EMULSIFICANTE SSL SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	141
32	EFEITO DO EMULSIFICANTE CSL SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	142
33	EFEITO DE UM "EXCESSO" DE CONCENTRAÇÃO DO EMULSIFICANTE MGS NAS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	143

FIGURA

34	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA VISCOSIDADE INICIAL DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	146
35	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA VISCOSIDADE MÁXIMA (NO AQUECIMENTO) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	149
36	EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE A 95°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	153
37	EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE APÓS 20 MINUTOS A 95°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	156
38	COMPORTAMENTO DE PASTAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, DURANTE O COZIMENTO A 95°C, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 1%	157
39	COMPORTAMENTO DE PASTAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, DURANTE O COZIMENTO A 95°C, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 0,5%	159
40	EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE FINAL A 30°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	161
41	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, AO NÍVEL DE ADIÇÃO DE 0,5%, A UMA TEMPERATURA DE 5°C	163
42	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, AO NÍVEL DE ADIÇÃO DE 1,0%, A UMA TEMPERATURA DE 5°C	164

FIGURA

43	EFEITO DO EMULSIFICANTE SSL NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	166
44	EFEITO DO EMULSIFICANTE MGS NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	171
45	EFEITO DO EMULSIFICANTE MG _{hi} NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	172
46	EFEITO DO EMULSIFICANTE CSL NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	173
47	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RIGIDEZ DE GÉIS DE AMI- DO DE MILHO EXTRUSADO	177

LISTA DE QUADROS

QUADRO

1	CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO PARA OS DIVERSOS NÍVEIS DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO, MANTENDO-SE O FLUXO MÁSSICO EM 70 g/min	57
2	VARIÁVEIS E NÍVEIS DE VARIAÇÃO DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	62
3	PARÂMETROS FIXOS DO PROCESSO DE EXTRUSÃO	62
4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO PARA TRÊS VARIÁVEIS EM TRÊS NÍVEIS (VALORES CODIFICADOS)	63
5	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS (VALORES REAIS)	64
6	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO DE MILHO	70
7	CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO	71
8	PROPRIEDADES FÍSICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, RELACIONADAS ÀS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA O SEU PROCESSAMENTO	72
9	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_1 - VISCOSIDADE INICIAL (U.A.)	75

QUADRO

10	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_2 - VISCOSIDADE A QUENTE (95°C) (U.A.)	80
11	SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO PARA A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	81
12	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_3 - VISCOSIDADE FINAL A 30°C (U.A.)	88
13	SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO NA VISCOSIDADE FINAL A 30°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	89
14	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_4 - ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA) (g DE gel/g DE MATÉRIA SECA)	95
15	SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO NO ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	96
16	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_5 - ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (%)	104
17	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_6 - DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	112
18	SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO PARA A DENSIDADE APARENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO	119

QUADRO

19	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_7 - GRAU DE EXPANSÃO	119
20	CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO RELACIONADAS COM A EXPANSÃO, TEXTURA E DENSIDADE APARENTE DO PRODUTO..	123
21	VALORES DE TORQUE DO MOTOR NOS DIFERENTES EXPERIMENTOS	127
22	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_8 - TORQUE DO MOTOR (gfm)	128
23	OPÇÕES DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO VIÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE UM AMIDO COM BAIXO GRAU DE GELATINIZAÇÃO GERADAS PELOS MODELOS MATEMÁTICOS	129
24	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS 1, 2 E 3, COM OS RESPECTIVOS RESULTADOS CALCULADOS E INTERVALOS DE CONFIANÇA	131
25	RESULTADOS COMPARATIVOS DAS AMOSTRAS GERADAS NAS TRÊS REPETIÇÕES DO ENSAIO 1	132
26	CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES	134
27	PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM ADIÇÃO DE MGhi, MGS, SSL E CSL	144

QUADRO

28	VISCOSIDADE MÁXIMA NO AQUECIMENTO RELACIONADA COM A FAIXA DE TEMPERATURA EM QUE OCORREU, AO NÍVEL DE 1% DE ADIÇÃO DE EMULSIFICANTE	148
29	TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MGhi	165
30	TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MGS	166
31	TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SSL	167
32	TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CSL	168
33	EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RIGIDEZ DE GÉIS DE AMIDO EXTRUSADO	175

LISTA DE TABELAS

TABELA

1	ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO DE EMULSIFICANTES COM A AMILOSE	29
2	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EMULSIFICANTE DINODAN PM, NA FORMA DE PÓ	45
3	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EMULSIFICAN- TES ESTERLAC E (SSL) E ESTERLAC V (CSL)	47

RESUMO

O presente trabalho estuda o efeito das variáveis da extrusão - umidade da matéria-prima, diâmetro da matriz, temperatura - nas propriedades físicas do amido de milho extrusado, bem como, a influência da adição de emulsificantes nas qualidades funcionais deste produto. O emprego da metodologia da superfície de resposta possibilitou a obtenção das equações empíricas que correlacionaram as variáveis estudadas com as respostas obtidas. As variáveis temperatura, seguida da umidade, revelaram-se como mais significativas nas propriedades do amido extrusado. Na região experimental abordada, o diâmetro da matriz não atuou significativamente nas propriedades de pasta, nos índices de absorção e solubilidade em água. A adição de monoglicerídeos destilados e estearoil-2-lactilactato de sódio e de cálcio nos níveis de 0,5% e 1,0%, geralmente promoveu acréscimo na viscosidade inicial das amostras, e reduziu os efeitos da retrogradação dos géis amido, com exceção do CSL, que causou um aumento na sinerese.

1 INTRODUÇÃO

O amido pré-gelatinizado tem sido empregado nos mais variados campos da atividade humana. Participa da formulação de lama para perfuração de poços de petróleo, da confecção de moldes para fundição de peças metálicas, como adesivo na indústria de papel, na indústria têxtil, e, principalmente, na indústria alimentícia, onde seu uso é largamente difundido. A pré-gelatinização do amido pode ser alcançada através de vários processos, sendo os mais conhecidos a pré-gelatinização por cilindros aquecidos e o cozimento por extrusão termoplástica.

A extrusão de alimentos foi introduzida em 1935 para a produção contínua de pastas alimentícias. Na década de 60, vários produtos e processos foram desenvolvidos: a produção de cereais pré-cozidos, a extrusão de farinhas de alto teor proteico (soja) e de misturas de cereais destinados à alimentação infantil. Até então, a extrusão havia sido utilizada apenas de modo empírico, com a única finalidade de desenvolver novos produtos. A partir de 1970 houve maior sofisticação nos produtos extrusados, o que, por sua vez exigiu o estudo analítico das variáveis envolvidas no processo. Desde então, o uso de extrusores na indústria alimentícia sofreu um incremento, sendo que o processo de extrusão termoplástica é considerado atualmente a inovação mais significativa na tecnologia de alimentos nos últimos vinte anos^{16,61}.

As características básicas da extrusão, que a tornam um processo com grandes vantagens sobre os demais são as seguintes: versatilidade - com um único equipamento pode-se obter ampla variedade de produtos; alta produtividade e baixo custo; alta qualidade e diversificação das formas do produto final, e a ausência de efluentes. No cozimento de materiais amiláceos, às vantagens citadas, soma-se a possibilidade de processá-los a baixos teores de umidade. No processo de gelatinização por cilindros secadores, por exemplo, a água deve ser adicionada em excesso (60% a 80%), sendo removida durante o processamento do material, o que o torna mais caro, se comparado à extrusão^{61,67},

A despeito de todas essas vantagens e do interesse que despertam, o conhecimento a respeito do assunto é restrito. Comparando-se a extrusão de biopolímeros com a de polímeros sintéticos (plásticos), cujo estágio de conhecimento é avançado, verifica-se que não existem modelos matemáticos que expliquem ou correlacionem as variáveis da extrusão de biopolímeros com os fenômenos que ocorrem no processamento e com o produto final¹⁰⁶

Em virtude do exposto, e para contribuir ao melhor conhecimento do processo, estabeleceu-se como primeiro objetivo do presente trabalho, o estudo do efeito de variáveis da extrusão nas propriedades físicas do amido de milho extrusado.

Na indústria de alimentos, uma das qualidades que o amido pré-gelatinizado deve conferir ao produto final é a textura adequada, importante tanto para o fabricante como para o consumidor, pois determina a aceitabilidade da maioria dos produtos formulados. Além disso, o amido pré-gelatinizado deve ser de fácil dispersão em água, o que nem sempre se observa: a formação de grumos é freqüente.

É sabido que os emulsificantes alteram significativamente as propriedades físicas (funcionais) de materiais amiláceos, pela formação do complexo amilose-emulsificante^{70,71,78,108}.

A interação entre os dois componentes podem ser promovidos pela adição de emulsificantes em diferentes estágios: ao amido crú, durante o processo de pré-gelatinização ou após o mesmo, o que pode acarretar comportamentos diversos nos produtos finais. São poucas as informações encontradas na literatura referentes às modificações causadas pela adição de emulsificantes ao amido pré-gelatinizado, especialmente, por extrusão. Em face do exposto, estipulou-se como objetivo do trabalho, além dos efeitos das variáveis da extrusão, estudar os efeitos da adição de emulsificantes nas qualidades funcionais do amido de milho pré-gelatinizado por extrusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE O AMIDO

O amido é o maior componente de todas as sementes de cereais, constituindo a reserva de energia desses vegetais. Além de estar armazenado nas sementes, encontra-se também em tubérculos, raízes e, em menor proporção, no caule e na folha da planta. Sendo uma macromolécula composta inteiramente de D-glucose, este polissacarídeo é facilmente assimilado pelo organismo humano, derivando daí a sua grande importância energética na alimentação mundial⁵⁷.

A polimerização da D-glucose se processa através de ligações α -(1-4) e α -(1-6), e dá origem a duas frações básicas: a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero essencialmente linear, composto de unidades D-glucose conectadas por ligações glicosídicas do tipo α (1-4). É dispersível em água, forma uma coloração azul em presença de iodo, e pode ser hidrolisada pela ação combinada de α e β -amilase, produzindo maltose e D-glucose^{57,88,104}. A fração amilopectina, além de conter uma cadeia básica, com ligações α (1-4), possui ramificações conectadas por ligações α (1-6). É um composto insolúvel em água, que reage com uma solução de iodo para formar uma coloração vermelho púrpura, e é hidrolisada pela α e β -amilase em maltose e isomaltose e D-glucose^{67,88,123}.

Os grânulos de amido de milho tem um diâmetro médio de aproximadamente 20 μm , e sua forma varia de poligonal a esférica⁶⁷. O amido normal de milho tem aproximadamente 27% de amilose e 73% de amilopectina. Outras variedades especiais como o amido de milho ceroso, podem conter até 100% de amilopectina, e outras ainda, podem conter de 70% a 80% de amilose¹³⁴.

Quando observados sob a luz polarizada, os grânulos de amido apresentam uma típica "cruz-de-malta", que é causada pela sua propriedade de birrefringência. São também parcialmente cristalinos e apresentam modelos de difração de raio-X. Os diferentes graus de ordem estrutural dentro do grânulo são responsáveis por estas propriedades. É importante ressaltar que o fato do grânulo ser birrefringente não implica necessariamente em uma forma cristalina: as moléculas podem ser organizadas, sem serem cristalinas, embora seja aceito que há cristalinidade no grânulo^{57,67}.

2.2 A GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas intumescem quando aquecidos em meio aquoso. Inicialmente, o inchamento é reversível, e as propriedades óticas do grânulo são mantidas. Quando uma certa temperatura é atingida, o inchamento torna-se irreversível e a estrutura do grânulo é significativamente alterada. Este processo é chamado de gelatinização e a temperatura em que ocorre é chamada de temperatura de gelatinização. Nesta temperatura o grânulo perde a sua semi-cristalinidade, acusada pela perda de birrefringência, e há difusão de

material solúvel em água, com mudanças na viscosidade da suspensão^{83,100}. A solubilização dos componentes do grânulo de amido entre 70°C a 85°C, é atribuída ao lixiviamento das frações de amilose de baixo peso molecular. As frações de amilopectina também podem ser lixiviadas, mas isto só ocorre geralmente quando toda a amilose foi lixiviada^{8,21}.

Para um único tipo de amido, a perda de birrefringência dos grânulos não ocorre a uma mesma temperatura, indicando que estes não são homogêneos. Esta modificação ocorre numa faixa de temperatura de 60°C a 70°C e é caracterizada pelo desaparecimento do modelo de difração de raio-X^{80,86,107}.

Segundo BANKS & THOMSON⁸ e COLLISON & CHILTON²¹, os amidos de cereais apresentam dois estágios de inchamento e solubilização. O primeiro estágio é caracterizado por um inchamento limitado e baixa solubilização dos componentes do amido; ocorre em uma faixa de 60°C a 70°C. O segundo estágio ocorre entre 85°C a 90°C, sendo o inchamento e a solubilidade aumentados grandemente.

Existe um grande volume de publicações sobre a gelatinização do amido em excesso de água. Entretanto, pouca informação está disponível sobre a gelatinização a níveis inferiores a 50% de umidade. Nesta faixa está incluído o processo de gelatinização por extrusão.

O método mais utilizado para estudar a gelatinização do amido em baixos teores de água é a calorimetria diferencial por varredura, que mede a entalpia requerida para a transição de um estado ordenado a um estado desordenado, e leva em conta duas variáveis: a umidade e a temperatura. No processo de extrusão outros fatores como a taxa de cisalhamento são envolvidos,

cuja participação é fundamental. Em função disso, torna-se impossível correlacionar os resultados da calorimetria diferencial por varredura com os do processo de extrusão⁶¹.

A gelatinização do amido é um importante fenômeno, e ocorre em várias operações de processamento de alimentos. Processos como a confecção de pães e tortas, extrusão de produtos farináceos, espessamento e geleificação de molhos e pudins, são todos dependentes da gelatinização do amido^{11,107}.

2.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO DE AMIDO

As propriedades reológicas de uma suspensão de amido em excesso de água normalmente são avaliadas através de métodos viscográficos. O amilógrafo Brabender é o equipamento mais conhecido e utilizado para estudos sobre o comportamento reológico de uma pasta de amido e por sua facilidade de uso produz bons resultados práticos¹⁸. Entretanto existem algumas limitações com relação ao seu uso como método fundamental: sua operação não permite um escoamento laminar, além do fluido ser caracterizado como não-newtoniano⁶. Portanto, os métodos viscográficos, que dão o perfil da viscosidade aparente da pasta durante o aquecimento em excesso de água, geram resultados empíricos, e sua interpretação teórica, através de modelos matemáticos é impossível no atual estágio de conhecimento.

Embora a suspensão de amido em água seja um fluido de comportamento não-newtoniano, e, portanto, não possua a propriedade denominada viscosidade (segundo a definição de Newton),

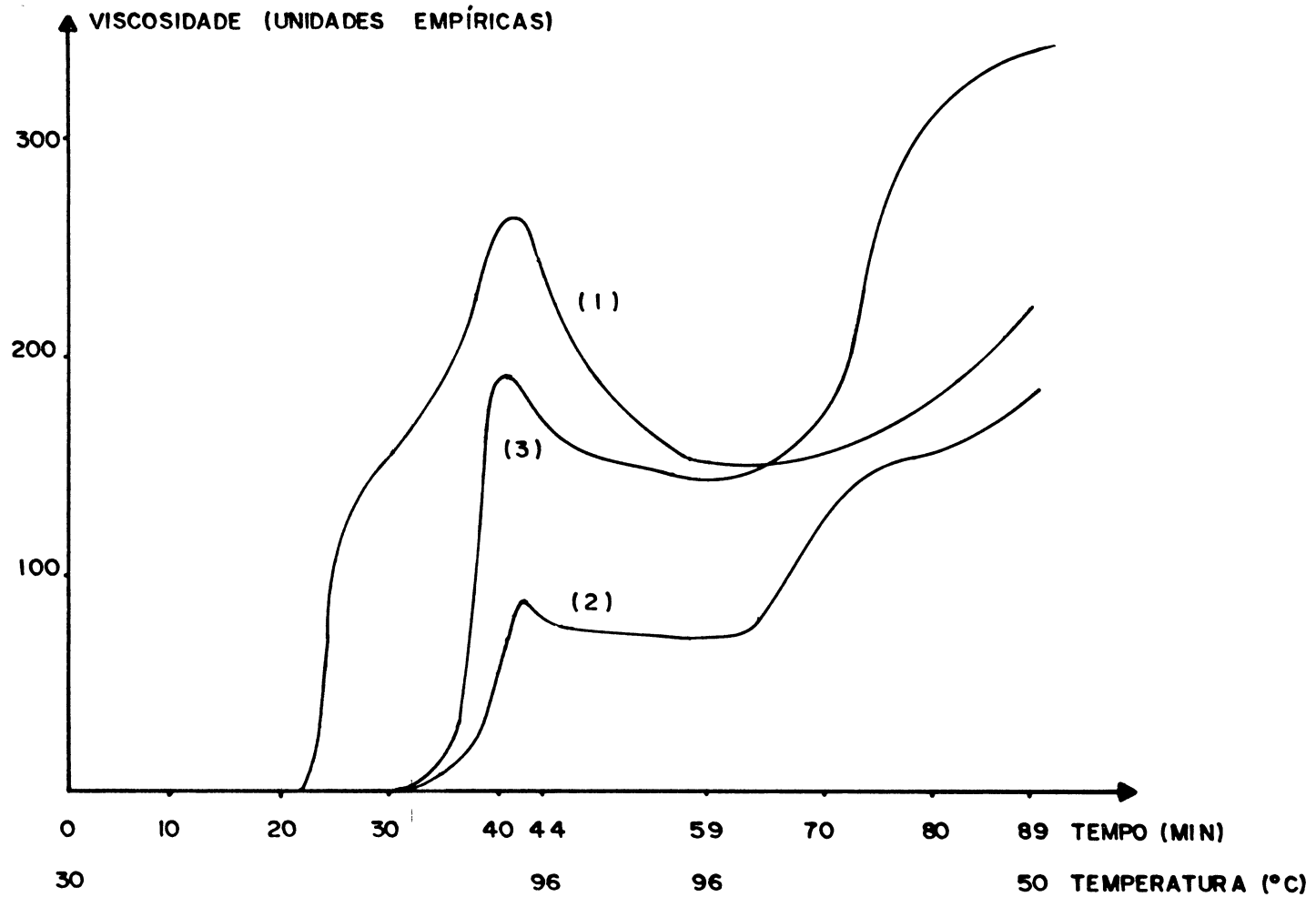
esse termo é corriqueiramente usado nos trabalhos publicados, para exprimir a reologia da suspensão.

Vários autores tem tentado explicar o mecanismo pelo qual a gelatinização ocorre, e seu efeito em uma suspensão de amido aquecida em excesso de água. Em função da complicada estrutura dos grânulos de amido e da ausência de teorias sobre partículas viscoelásticas, não há nenhum estudo que seja conclusivo a respeito do assunto¹³⁶.

A Figura 1 mostra amilogramas típicos de amido de batata, amido de trigo e amido de milho. LEACH⁸³, postulou que, à medida que se vai aquecendo uma suspensão aquosa de amido, os grânulos gelatinizam e incham livremente pela absorção de água, iniciando um processo simultâneo de rompimento. As forças de ligação dentro dos grânulos tornam-se mais fracas deixando-o frágil. Os grânulos altamente inchados e os fragmentos deles interagem, formando uma matriz, sustentada por ligações associativas. Assim, a viscosidade aparente da pasta de amido não é função apenas dos grânulos inchados, mas também, da presença de solúveis e sua interação e coesividade com os grânulos.

A gelatinização ocorre na região amorfa dos grânulos, que é a mais acessível à água. Segundo BILIADERIS, MAURICE & VOSE¹¹ e LUND⁸⁶, ao aquecer-se uma suspensão de amido em água conforme a temperatura atinge valores próximos à faixa de temperatura de gelatinização, as pontes de hidrogênio intermoleculares, que mantêm a integridade estrutural do grânulo são rompidas. As moléculas de água solvatam os grupos hidroxila e o grânulo continua a inchar. Como consequência da ruptura total das pontes de hidrogênio, este fica totalmente hidratado, e finalmente, há o rompimento de sua estrutura, causando uma queda na viscosidade.

FIGURA 1. AMILOGRAMAS TÍPICOS DE AMIDOS DE BATATA (1, CONCENTRAÇÃO 3,3%, p/p), TRIGO (2, CONCENTRAÇÃO 7,2%, p/p) E MILHO (3, CONCENTRAÇÃO 6%, p/p)⁸⁰



SCHOCH¹²¹ atribuiu o aumento da viscosidade de suspensões de amido aquecidos em excesso de água à maior interação entre os grânulos pelo seu inchamento, somando-se à resistência oferecida pelas cadeias solubilizadas no meio contínuo.

Segundo LAUNAY *et alii*⁸⁰, pastas de amido são sistemas bifásicos, com uma fase contínua, geralmente composta de amilose, e uma fase dispersa, composta de grânulos ou fragmentos destes, cuja estrutura é formada, basicamente, de amilopectina. As propriedades reológicas desses sistemas dependem da fração-volume ocupada pela fase dispersa, das propriedades reológicas da fase contínua e da interação entre essas duas fases.

Por outro lado, EVANS & HAISMAN⁴³ e WONG & LELIEVRE¹³⁶, interpretaram o aumento de viscosidade de pastas de amido baseados nas interações intergranulares e na viscoelasticidade e compressibilidade do grânulo. Não descartaram, entretanto, a possibilidade de uma interação sinérgica entre os grânulos e o material extra-granular.

Para BAGLEY & CHRISTIANSON⁶ o aumento da viscosidade de uma pasta de amido é dependente da fração-volume dos grânulos inchados.

Utilizando-se de técnicas microscópicas, MILLER *et alii*¹⁰⁰ correlacionaram o aumento da viscosidade das suspensões de amido de trigo durante o seu aquecimento, com o material exudado do grânulo. Em seus experimentos, quando uma suspensão de amido gelatinizado apresentou um aumento de viscosidade, pode ser vista uma rede filamentosa no exudado, após a crioscopia da amostra.

2.4 RETROGRADAÇÃO

O comportamento do amido em solução aquosa é governado, basicamente, pela afinidade entre os grupos hidroxílicos das moléculas do polissacarídeo. Este fato é particularmente verdadeiro para explicar as transformações que ocorrem em uma pasta de amido durante o resfriamento, após o cozimento¹⁰⁷.

Quando uma pasta de amido é resfriada (Figura 1), forma um gel, pela diminuição da energia das cadeias moleculares. As moléculas, que encontram-se num estado caótico, tendem a agregar-se e cristalizar. Como as cadeias de amilose são lineares, podem orientar-se paralelamente uma às outras, facilitando a interação dos grupos hidroxílicos, que, através de pontes de hidrogênio, formam agregados de baixa solubilidade. Em concentrações elevadas a pasta torna-se firme formando um gel. Pelo envelhecimento e/ou redução de temperatura, as cadeias tendem a integrar-se mais fortemente, causando um aumento da rigidez e encolhimento do gel, com conseqüente eliminação da água presente no sistema. Em baixas concentrações, a pasta torna-se turva com o tempo ou com o abaixamento da temperatura. Este processo é chamado de retrogradação, e o fenômeno da eliminação de água durante o envelhecimento do gel é denominado de sinerese^{67,107,113}.

A mudança na estrutura do gel, que ocasiona a retrogradação, pode ser considerada como uma continuação das transformações que convertem uma suspensão em um gel. As macromoléculas que compõem a fase contínua podem estar parcialmente inseridas na região semi-cristalina do grânulo e seriam responsáveis pela resistência física e elasticidade do gel^{7,46,107,110}. Portan-

to, a fração amilose do amido é considerada como principal responsável pela formação do gel. Sua capacidade de retrogradação é tal que este é formado mesmo em baixas concentrações (1,5%).

OTT & HESTER¹¹¹ atribuíram um duplo papel à amilose na formação do gel: como principal componente da rede tridimensional formada na fase contínua e como material de ligação entre os grânulos e/ou frações de grânulos.

A amilopectina, com suas cadeias ramificadas, apresenta uma baixa tendência à retrogradação¹³³. Entretanto, ZELENAK & HOSENEY¹³⁸, observaram evidências da ocorrência de retrogradação de géis deste polímero.

A retrogradação é caracterizada por uma fase lenta seguida de rápida precipitação ou geleificação, e o processo é essencialmente irreversível⁴¹. Segundo OSMAN¹¹⁰, entretanto, a retrogradação da amilopectina é tida como reversível, quando aquecida a 50-60°C, porém a retrogradação da amilose não pode ser revertida nem por autoclavagem do material. A formação de áreas cristalinas maiores pelas moléculas de amilose seria responsável por este comportamento. Ainda segundo OSMAN¹¹⁰, existem indicações de que a amilopectina, em sistemas complexos como em alimentos, pode não apresentar a reversibilidade na retrogradação.

Os fatores que influem na formação e que determinam as características do gel e velocidades de retrogradação são: o tipo e o tamanho dos grânulos de amido, bem como, o tempo de armazenamento e o tratamento prévio; a concentração da pasta; o tempo e a temperatura de cozimento; a agitação durante o cozimento; o tempo e a temperatura de armazenamento após o

cozimento, os tipos e concentração dos ingredientes adicionados; a razão amilose : amilopectina; o peso molecular da amilose e o pH do meio^{103,104,110,133}.

Embora a formação do gel possa ser, às vezes, considerada como desejável em um tipo de alimento, os outros efeitos da retrogradação - a formação de fases distintas em um produto congelado à base de amido, a película na superfície de um pudim ou o envelhecimento do pão - são altamente indesejáveis^{67,107,110,133}.

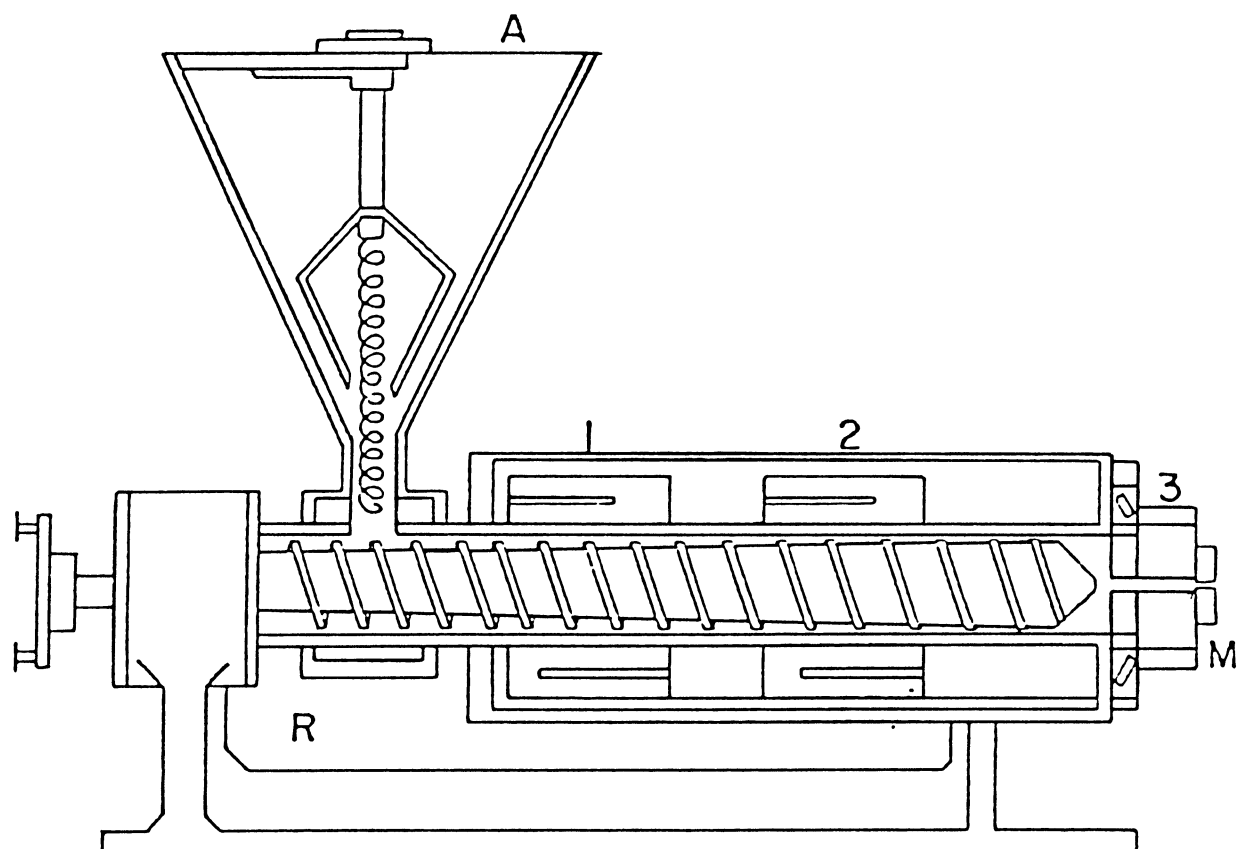
2.5 O PROCESSO DE EXTRUSÃO: GENERALIDADES

A produção de alimentos por processos a "altas temperaturas e curtos tempos de residência" (high temperature short time - HTST) combinada à embalagem asséptica, constituíram a inovação mais significativa na tecnologia de alimentos nos últimos 20 anos. O cozimento de alimentos por extrusão é um processo essencialmente HTST¹⁶.

A Figura 2 mostra um extrusor de rosca única, e suas principais partes componentes: alimentador, camisa, matriz e parafuso. O parafuso é uma bomba de deslocamento positivo e está dividido em três seções:

- Alimentação: sua função é a de receber o material, comprimi-lo e iniciar o transporte;
- Transição: caracterizada pelo aumento da taxa de cisalhamento e da energia mecânica consumida;
- Alta pressão ou cozimento: caracterizada por taxa de cisalhamento e dissipação de energia muito elevadas.

FIGURA 2. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO EXTRUSOR DE COZIMENTO
(SALAY¹¹⁷)



A: alimentador

M: matriz

R: resfriamento

Zonas de aquecimento: 1, 2, 3

A profundidade das fitas do parafuso normalmente é decrescente no sentido da matriz. A camisa envolve o parafuso e pode ser aquecida por vapor ou resistência elétrica, e refrigerada com água circulante na região da alimentação. A matriz tem por função aumentar a pressão no extrusor e também, dar forma ao produto extrusado. Pode possuir um ou mais orifícios, de diâmetros variados. O alimentador é provido de um agitador e uma rosca sem-fim, que deve transportar a matéria-prima de maneira uniforme e contínua.

A extrusão é um processo pelo qual o material é forçado a fluir, sob uma ou mais de uma variedade de condições de mistura, aquecimento e cisalhamento, através de uma matriz¹¹⁶. O material vai sendo transportado dentro do extrusor pelo parafuso, e em função da restrição ao fluxo causada pela matriz, a pressão interna aumenta, sendo que atinge valores na entrada da matriz, que variam entre 30 a 60 atmosferas. Uma vez que o alimento emerge da matriz, há uma queda abrupta na pressão, com conseqüente "flasheamento" da água, resultando na expansão do produto. A perda de umidade resulta em um resfriamento por evaporação, com queda da temperatura a 80°C em questão de segundos, quando o material solidifica e mantém a forma definida pela matriz⁶¹.

2.6 EFEITOS DA EXTRUSÃO SOBRE O AMIDO

2.6.1 MUDANÇAS FÍSICO-QUÍMICAS E ESTRUTURAIS

Poucas informações estão disponíveis sobre as transformações que ocorrem no amido durante a extrusão, embora a maioria de suas propriedades funcionais dependam do grau de degradação macromolecular sofrido pelo material durante o processo.

Segundo vários autores, as transformações do amido, por ação da extrusão, devem ser interpretadas em termos de gelatinização (fenômeno físico) e da degradação macromolecular da amilose e amilopectina, resultando em frações de baixo peso molecular^{22,27,94}. Esta possibilidade de equilibrar a gelatinização com a degradação molecular, pelo controle dos parâmetros de processo é a razão principal da flexibilidade de uso do extrusor. É possível, através do processo de extrusão, obter-se uma ampla faixa de graus de gelatinização e de degradação, que vai desde grânulos levemente danificados, à sua completa destruição.

Entretanto, existem divergências com relação ao grau de degradação macromolecular sofrido pelo amido durante a extrusão, e estas referem-se à possibilidade de dextrinização da amilose e da amilopectina durante o processo. Vários autores em trabalhos com farinhas e amidos, concluíram que ocorre dextrinização dos polímeros componentes do amido^{3,23-25,53-54,59,113,135}. Entretanto, DAVIDSON *et alii*²⁸, KIM & HAMDY⁶⁸, MERCIER⁹⁴ e MERCIER & FEILLET⁹⁶ não detectaram produtos de hidrólise após a extrusão de materiais amiláceos.

Quando o mecanismo predominante na extrusão é a gelatinização há, normalmente, um aumento na viscosidade inicial a frio, do índice de absorção de água e do índice de solubilidade em água em relação ao amido não processado. Por outro lado, a viscosidade a quente decresce^{54,106}. O efeito da degradação molecular é virtualmente contrário ao provocado pela gelatinização: o amido extrusado sob condições "severas" apresenta diminuição da viscosidade a frio e do índice de absorção de água em relação ao amido extrusado em condições brandas. O índice de solubilidade, entretanto, é aumentado.

Poucas informações existem a respeito do comportamento reológico global de uma pasta de amido extrusado, que expliquem as propriedades acima relatadas. DOUBLIER *et alii*³⁶ e MASON & HOSENEY⁸⁹, atribuíram o comportamento reológico às propriedades da fase dispersa (partículas solvatadas) e da fase contínua (macromoléculas solubilizadas). Em seu trabalho, com extrusão de amido de trigo, concluíram que as macromoléculas solubilizadas são as principais responsáveis pelo comportamento do amido extrusado em solução aquosa. GOMEZ & AGUILERA⁵⁴, atribuíram as características de pasta do amido de milho extrusado à presença de longas cadeias de polímeros não danificados.

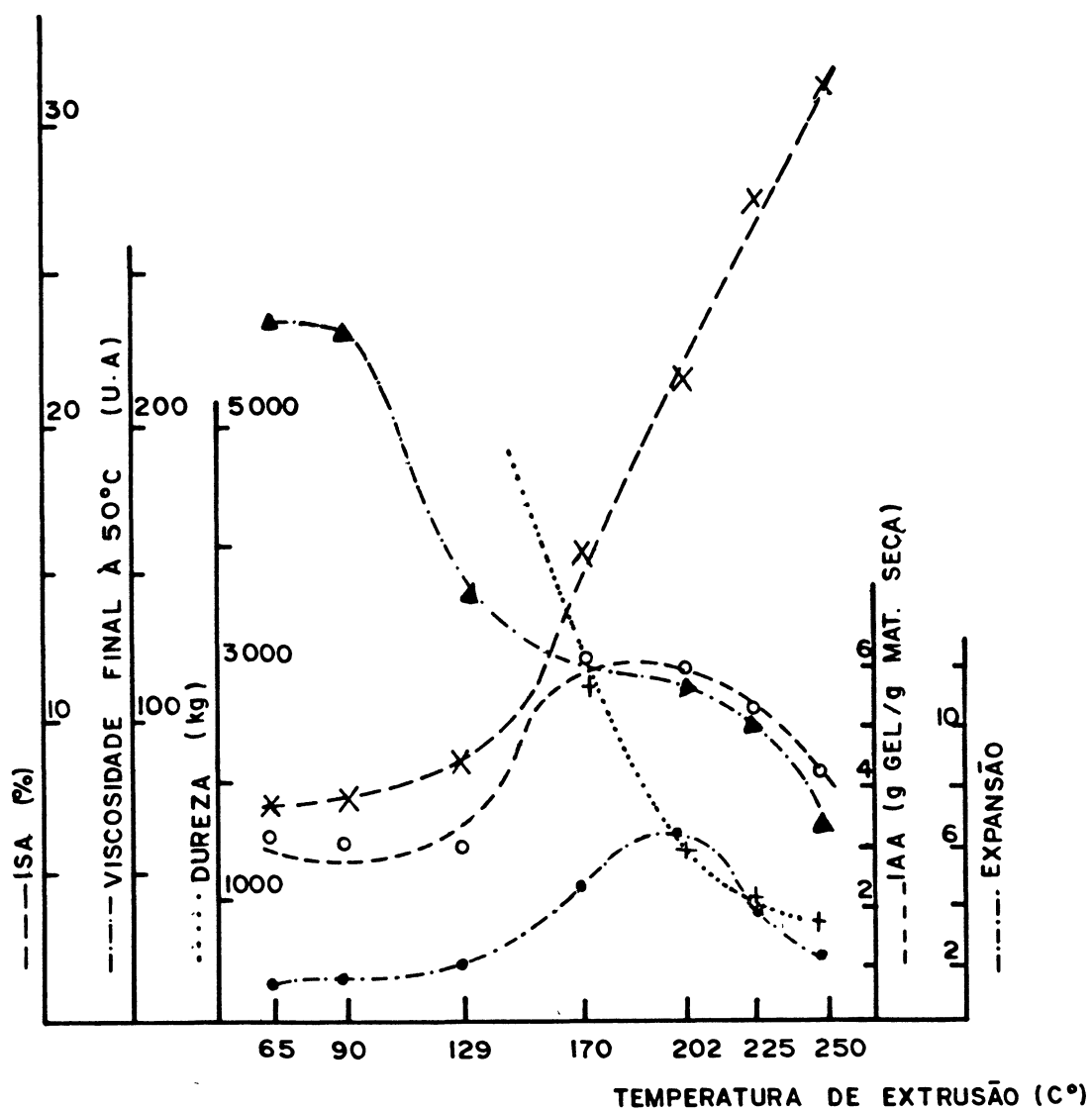
DOUBLIER *et alii*³⁶, relacionaram o comportamento reológico do amido extrusado em água à existência de uma estrutura compacta na fase dispersa, que impediria o acesso da água aos grupos hidroxílicos. A solubilidade seria função das frações de baixo peso molecular, que estariam mais livres no amido extrusado. Com isso, tentaram explicar a viscosidade a frio, o índice de absorção de água (IAA) e a viscosidade a quente, todos com valores menores, se comparados a amostras processadas em cilindros aquecidos.

2.6.2 EFEITO NAS PROPRIEDADES GERAIS DO AMIDO EXTRUSADO

As diferenças existentes nos equipamentos, nas matérias primas estudadas, e as condições operacionais, dificultam a comparação dos resultados dos diversos trabalhos existentes na área de extrusão. Apesar disso, é possível estimar-se o efeito das variáveis da extrusão sobre as propriedades funcionais de materiais amiláceos extrusados a partir de alguns estudos.

MERCIER & FEILLET⁹⁶ propuseram um diagrama que está apresentado na Figura 3, mostrando os efeitos da temperatura de extrusão nas propriedades funcionais do "grits" de milho extrusado. O teor de umidade da matéria-prima, antes da extrusão foi de 18,2% em massa. O índice de absorção de água dos extrusados aumenta com a temperatura de extrusão até um máximo, que ocorre por volta de 180°C a 200°C, diminuindo a seguir. O índice de solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a viscosidade final a 50°C diminui com a "severidade" do tratamento. O grau de expansão tem um comportamento similar ao índice de absorção de água. A resistência à quebra do produto extrusado, que inicialmente é alta, diminui com o aumento da temperatura. Essas conclusões podem, de maneira geral ser aplicadas para quase todos os materiais amiláceos extrusados, sempre levando-se em conta as diferenças de matérias-primas, equipamentos e condições operacionais.

FIGURA 3. EFEITOS DA TEMPERATURA DE EXTRUSÃO NA EXPANSÃO (•), RESISTÊNCIA À QUEBRA (+), VISCOSIDADE A 50°C FINAL (▲), ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (o) E ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (x) NO "GRITS" DE MILHO EXTRUSADO (MERCIER & FEILLET⁹⁶)



2.6.2.1 Efeito nas características de viscosidade

MERCIER & FEILLET⁹⁶, utilizaram um extrusor Creusot-Loire, de rosca dupla, para extrusar amido de milho, com vários teores de amilose, amido de trigo e arroz. Estudaram a influência da temperatura (70°C - 225°C) e da umidade (10,5% a 28,5%) e do teor de amilose da matéria-prima, em algumas propriedades dos produtos extrusados. Com relação aos amidos, concluíram que o aumento da temperatura provocou um decréscimo na viscosidade final a 50°C. O aumento do teor de umidade da matéria-prima levou a um acréscimo da viscosidade final.

GOMES & AGUILERA⁵⁴ extrusaram amido de milho em equipamento Wenger X-5 de laboratório, em vários níveis de umidade (14,2% a 32,9%). Um decréscimo no teor de umidade causou um aumento da viscosidade da pasta (a 80°C) do produto extrusado.

DAVIDSON *et alii*²⁸, processaram amido de trigo em extrusor Brabender 2002, de rosca única, com as seguintes variáveis: velocidade do parafuso (50 e 100 rpm); temperatura de extrusão (121°C, 149°C e 177°C); e umidade da matéria-prima (20% e 25%). Os resultados demonstraram que a viscosidade final a 25°C foi o parâmetro mais influenciado pela degradação do amido. Pelo aumento do grau de "severidade" do tratamento houve um decréscimo do peso molecular (indicado pela viscosidade intrínseca) e na viscosidade final do produto extrusado.

EL-DASH *et alii*³⁸, estudaram o efeito das variáveis temperatura de extrusão, velocidade do parafuso e teor de umidade da matéria-prima nas características de viscosidade do

amido de milho extrusado. Utilizaram um equipamento Brabender, de rosca única, bem como, a metodologia de superfície de resposta. A viscosidade inicial (30°C) e a viscosidade a quente (95°C), foram significativamente afetadas pela umidade e temperatura. Com o aumento de temperatura houve um acréscimo nos valores de viscosidade a quente até um nível máximo, diminuindo a seguir. Para uma mesma temperatura, a viscosidade a quente aumentou com o nível de umidade. Altas temperaturas e baixas umidades, ou o seu inverso, resultaram em baixa viscosidade inicial.

Os fatores que afetam a viscosidade inicial e à quente do amido de trigo extrusado foram estudados por MASON & HOSENEY⁸⁹, através da metodologia de superfície de resposta, utilizando os extrusores Brabender modelo 2043 e Wenger X-20. Os níveis de umidade estudados foram de 19,5% e 23,5%, a velocidade do parafuso de 107 rpm, e as temperaturas de extrusão de 175°C a 205°C , para os experimentos no extrusor Brabender. A viscosidade a quente foi afetada pela temperatura da matriz, e pela interação entre a velocidade do parafuso a temperatura da camisa. A viscosidade inicial das suspensões de amido aumentou com a umidade e a temperatura.

GROSSMANN⁵⁹ também utilizou um extrusor Brabender 20 DN para estudar o efeito das variáveis - umidade, temperatura, velocidade de rotação e diâmetro da matriz - nas características de viscosidade do amido de mandioca extrusado, através da metodologia de superfície de resposta. A umidade da matéria-prima revelou-se como a mais significativa nas características de viscosidade. Neste trabalho a viscosidade a frio, antes e depois do cozimento, aumentou com a umidade. O mesmo ocorreu com a viscosidade a quente, porém, numa proporção menor.

2.6.2.2 Efeito no índice de absorção de água (IAA) e no índice de solubilidade em água (ISA)

Para MERCIER & FEILLET⁹⁶ o IAA dos diversos amidos extrusados aumentou com a temperatura, para teores de amilose de até 25%, mas permaneceu constante quando este teor foi mais elevado. O aumento da umidade levou a um aumento do IAA, enquanto que o ISA diminuiu. A resultados semelhantes chegaram GOMES & AGUILERA⁵³, utilizando um extrusor Wenger X-5 de laboratório, de rosca única, processando farinha de milho em vários níveis de umidade (7,6% a 23,7%).

Segundo OWUSU-ANSAH *et alii*¹¹³ a interação temperatura com a umidade exerceu a influência mais importante no IAA e ISA. Pela remoção desse termo, temperatura (isoladamente) aparece como a variável mais importante, seguida da umidade e da velocidade dos parafusos. Os valores máximos de IAA foram achados a 100°C, 23% de umidade e 90 rpm. O ISA aumentou com o aumento da temperatura e da umidade.

PATTON & SPRATT¹¹⁴ extrusaram vários materiais amiláceos em extrusor Brabender 2002, de laboratório, utilizando como variáveis a velocidade do parafuso e a temperatura. Os resultados da extrusão do amido puro mostraram que o ISA apresentou boa correlação com a umidade, cujo decréscimo levou a um aumento dos valores de ISA. Não houve variação significativa para o IAA. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por GOMES & AGUILERA⁵⁴. Concluíram que um decréscimo do teor de umidade causou um aumento do ISA e uma redução do IAA do amido de milho extrusado.

COLONNA *et alii*²² concluíram que o ISA do amido de trigo extrusado aumentou com o aumento da temperatura e da velocidade de rotação da rosca. Entretanto, quando a umidade esteve no seu nível máximo (25%) e também a velocidade do parafuso (100 rpm), a tendência foi a diminuição do ISA com o aumento da temperatura. Em condições baixas de umidade (20%), o IAA aumentou com o aumento da temperatura e da velocidade da rosca. No nível mais alto de umidade (25%) e baixa velocidade do parafuso (50 rpm), os valores de IAA diminuíram com o aumento da temperatura. Aumentando-se a velocidade do parafuso para 100 rpm, na mesma condição de umidade, a temperatura não influenciou significativamente.

Segundo GROSSMANN⁵⁹ na extrusão do amido de mandioca, as variáveis mais importantes para o IAA foram a velocidade do parafuso, a umidade e a função quadrática da temperatura. Os valores de IAA aumentaram com o aumento da umidade até um máximo, diminuindo a seguir. Isto também ocorreu com a temperatura. Para o índice de solubilidade em água, as variáveis mais significantes foram a umidade e a temperatura, sendo os valores máximos atingidos quando a temperatura foi alta e baixo teor de umidade.

2.6.2.3 Efeito na estrutura e no grau de expansão

O grau de expansão do amido e/ou material amiláceo extrusado é uma característica que determina outras importantes propriedades, como a textura, resistência à quebra (dureza), estrutura e densidade aparente do produto extrusado.

FAUBION & HOSENEY⁴⁵ extrusaram amido e farinha de trigo, utilizando um equipamento Brabender 2403, visando avaliar o efeito da umidade na textura, expansão e estrutura do produto final. O amido apresentou uma grande suscetibilidade às diferenças de umidade. O aumento da umidade acarretou um decréscimo na expansão e piorou a textura de ambos os materiais.

OWUSU-ANSAH & VAN DER VOORT¹¹² estudaram o efeito das variáveis temperatura, umidade inicial e velocidade do parafuso na expansão, resistência à quebra e estrutura do amido de milho, utilizando a metodologia de superfície de resposta. O extrusor utilizado foi o Creusot-Loire, modelo BC-45, com roscas duplas. Os resultados revelaram que, para a expansão, a variável mais significativa foi a umidade, que apresentou uma relação inversa com esta propriedade, o que está de acordo com os resultados de MERCIER & FEILLET⁹⁶. Todas as variáveis foram significativamente correlacionadas com a expansão. A velocidade do parafuso e a umidade foram as variáveis mais importantes para a resistência à quebra das amostras. Esta propriedade aumentou com o decréscimo da temperatura e com o aumento da umidade, e o efeito mais significativo foi obtido a altas velocidades dos parafusos. A estrutura do extrusado (porosidade) aumentou com o decréscimo da umidade, com simultâneo aumento da expansão e decréscimo da resistência à quebra. GOMES & AGUILERA⁵⁴, MERCIER & FEILLET⁹⁶, PATTON & SPRATT¹¹⁴ em trabalhos já citados anteriormente, com diferentes amidos, também concluíram que o grau de expansão do produto extrusado diminui com o aumento do teor de umidade da matéria-prima.

Segundo GROSSMANN⁵⁹, a expansão do amido de mandioca extrusado foi principalmente influenciada pelo diâmetro da matriz, seguindo-se a umidade e a função quadrática da temperatura. Os resultados mostraram que, quanto menor foi o diâmetro da matriz, maior expansão apresentou o produto.

SALCES RUIZ¹¹⁸ verificou a influência de rotação do parafuso e umidade no grau de expansão e utilizou um extrusor de laboratório (Brabender), de rosca única. A análise de variância aplicada aos resultados experimentais revelou que, sobre a expansão do produto, a variável que exerceu maior influência foi a temperatura, seguida da umidade. A velocidade do parafuso praticamente não teve influência sobre este parâmetro. Os maiores valores de expansão corresponderam a baixos valores de umidade e temperaturas intermediárias.

A influência das variáveis umidade, temperatura, velocidade e geometria do parafuso na extrusão do amido de milho foi estudada, por GONZALES *et alii*⁵⁵, em extrusor de laboratório (Brabender 20 DN). As variáveis mais importantes para o grau de expansão do produto foram a umidade e a temperatura, sendo que a expansão diminuiu com o aumento da umidade, e foi máxima quando a temperatura era de 180°C a 210°C. O resultado relativo à umidade está de acordo com os obtidos pelos autores citados acima.

2.7 EFEITO SOBRE O TORQUE

De acordo com GROSSMANN⁵⁹, o torque do equipamento durante a extrusão do amido de mandioca foi mais influenciado

pela umidade mas também pelas demais variáveis estudadas. O aumento da temperatura provocou uma diminuição do torque, quando o teor de umidade foi baixo (15%-17%), e um aumento, quando a umidade da matéria-prima foi alta. Para teores de umidade intermediários (18%-23%), o efeito da temperatura foi quase nulo, principalmente quando a matriz foi pequena.

Segundo os resultados de SALCES RUIZ¹¹⁸ para o amido de milho, o teor de umidade foi a variável mais significativa no torque do equipamento, enquanto que a velocidade da rosca e a temperatura tiveram menor significância. Com o aumento do teor de umidade houve uma diminuição do torque.

Durante o processamento ao amido de milho, GONZALES *et alii*⁵⁵ verificaram que o torque do equipamento variou fundamentalmente com a umidade, diminuindo com o aumento desta. O efeito da temperatura foi similar, porém menos intenso.

2.8 EMULSIFICANTES: GENERALIDADES

O emulsificante é um aditivo de origem natural (lecitina) ou sintética, cuja estrutura química possibilita o seu emprego em alimentos com diferentes funções. Fundamentalmente, essas funções podem ser relacionadas com as duas propriedades físico-químicas da substância: estabilizante de emulsões e agente complexante de amido. Assim, os termos surfactantes e agentes complexantes de amido, entre outros, são também frequentemente utilizados para designar um emulsificante.

Do ponto de vista químico, o emulsificante é uma molécula composta de uma porção solúvel em água (hidrofílica)

e de uma outra, insolúvel (hidrofóbica). O grupo hidrofílico é preparado a partir da esterificação das cadeias do ácido graxo, e pode ter origem em diferentes tipos de poliálcoois, o glicerol e o sorbitol. Estas espécies podem ainda sofrer uma outra esterificação com ácidos orgânicos, como o ácido láctico, acético, cítrico ou diacetiltartárico. Os monoglicérides são emulsificantes não-iônicos; o surfactante estearoil-2-lactil-lactato de sódio (SSL) e estearoil-2-lactil-lactato de cálcio (CSL) são estéres de ácido láctico e ácido graxo parcialmente neutralizado⁷⁶.

2.8.1 INTERAÇÃO DOS EMULSIFICANTES COM O AMIDO: A FORMAÇÃO DO COMPLEXO

A habilidade dos emulsificantes na formação de complexos entre o amido e os emulsificantes é uma importante função destas substâncias, e está diretamente relacionada com modificações nas propriedades funcionais do amido. As significativas alterações no processo de gelatinização causadas pela adição de emulsificantes, indicam um complicado mecanismo de reação. Este fenômeno foi estudado por diversos autores que investigaram a formação do complexo com o amido granular e também, isoladamente, com os seus componentes maiores, a amilose e a amilopectina.

O mecanismo pelo qual os surfactantes atuam no amido, causando as transformações nas suas propriedades, seja em um sistema complexo como o pão, ou mais simples, como uma suspensão de amido em água, não está perfeitamente esclarecido.

O fenômeno parece estar associado principalmente à formação de complexos entre emulsificantes e a amilose. Entretanto, existem controvérsias, e a possibilidade de complexação com a amilopectina, em alguns casos, não está totalmente afastada.

A habilidade de formação de complexos tem sido estudada, principalmente, por interferência na afinidade da amilose pelo iodo (complexos de coloração azul). Outros métodos físicos, como a calorimetria diferencial por varredura e a difração por raio-X também tem sido usados para investigar a estrutura do complexo¹²³.

O resultado do estudo de 22 diferentes emulsificantes na formação de complexos com a amilose levou KROG⁷⁰ a postular que os emulsificantes que possuem grupos polares, como o éster de sorbitana de ácidos graxos, lecitina e outros, não são bons agentes emulsificantes. Monoglicerídeos de cadeia reta e o estearoil-2-lactil-lactato de sódio são agentes complexantes mais efetivos.

A formação de complexos é tanto melhor, quanto mais saturada for a cadeia carbônica do ácido graxo que compõe o emulsificante. Em função deste trabalho, KROG⁷⁰ estabeleceu uma escala de reatividade, através do "Índice de Complexo", que é um valor relativo referente à quantidade de amilose precipitada por emulsificante adicionado (Tabela 1).

A amilose tem uma configuração espiralada em soluções aquosas diluídas, e supõe-se que os emulsificantes interajam com ela introduzindo-se na hélice de sua configuração. O espaço limitado da hélice (com diâmetro de aproximadamente 4,5 Å) determina o tipo de emulsificante mais hábil em formar

TABELA 1. ÍNDICE DE COMPLEXAÇÃO DE DIVERSOS EMULSIFICANTES
COM A AMILOSE

Tipo de Emulsificante	Índice de complexação com a amilose
Monoglicerídeo destilado, produzido com gordura animal hidrogenada	92
Monoglicerídeo destilado, produzido com óleo de soja hidrogenado	87
Monoglicerídeo destilado, produzido com gordura animal não hidrogenada	35
Éster de ácido acético com monoglicerídeos	0
Mono e Diglicerídeos (50% mono-éster, saturados)	42
Éster de ácido láctico com monoglicerídeos	22
Éster de ácido tartárico diacetilado com monoglicerídeos	49
Monoestearato de propileno glicol	15
Monoestearato de sorbitana	18
Polisorbato 60	32
Estearoil-2-Lactil-Lactato de Sódio	72
Estearoil-2-Lactil Lactato de Cálcio	65
Lecitina de Soja	16

Fonte: KROG⁷⁰

estes complexos. A superfície interna do polímero é constituída principalmente por átomos de hidrogênio, dando-lhe caráter lipofílico. Esta é, provavelmente a razão pela qual cadeias longas de hidrocarbonetos tem uma maior facilidade de introduzir-se na hélice da amilose.

CARLSON *et alii*¹⁵; KROG⁷⁰; KUGIMYA *et alii*⁷⁷; SCHOCH & WILLIAMS¹²²; STRANDINE *et alii*¹²⁷ verificaram que a presença de ácidos graxos na suspensão de amido inibe o desenvolvimento da reação de iodo-amilose. A partir disso, postularam que os lipídeos competem com o iodo na formação de um complexo, onde o ácido graxo está inserido na hélice da amilose.

À conclusão semelhante chegaram KROG & NYBO+JENSEN⁷⁵; LONGLEY & MILLER⁸⁵; OSMAN *et alii*¹⁰⁹ e SCHOCH¹²¹. Houve indicação de que o grau de formação do complexo depende do comprimento da cadeia carbônica do emulsificante: quanto menor a cadeia carbônica, menor o grau de formação do complexo.

DE STEFANIS *et alii*³² entretanto, concluíram que, durante o processo de panificação, o estearoil-2-lactil-lactato de sódio não complexa apenas com a amilose, mas também com a amilopectina.

BATRES & WHITE⁹ também não descartaram a possibilidade de formação do complexo entre amilopectina e um monoglicérido em sistemas similares ao apresentado no interior do pão (com água limitada).

2.8.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO AMIDO

Na literatura não foram encontrados dados a respeito da adição de emulsificantes ao amido extrusado. Entretanto, inúmeros trabalhos existem com amidos não-tratados, e os seus resultados podem servir de base para o presente estudo.

A formação do complexo entre amilose e o emulsificante é tida como principal responsável pelas modificações nas propriedades funcionais do amido em presença de água^{39,127}. As alterações podem ser principalmente observadas na curva visco-amilográfica, com variação da viscosidade e da temperatura de gelatinização, nas propriedades de inchamento e solubilidade do grânulo, e na consistência do gel formado a partir das pastas do amido adicionado de emulsificantes.

O efeito produzido pela adição dos emulsificantes a uma suspensão de amido depende, principalmente, dos seguintes fatores:

- Comprimento da cadeia carbônica do emulsificante;
- Porção hidrofílica e polaridade do emulsificante;
- Concentração do emulsificante;
- Tipo de amido empregado nos ensaios;
- Razão amilose : amilopectina;
- Momento de adição do emulsificante durante o ensaio;
- Presença de sais; e o
- pH e temperatura do meio^{26,39,50,56,71,91,101,103,108,131}.

2.8.2.1 Efeito nas propriedades de inchamento e solubilidade do grânulo

De acordo com vários autores, a presença de emulsificantes e/ou ácidos graxos em uma suspensão de amido impede o inchamento ou a hidratação dos grânulos e a lixiviação da amilose do seu interior, com conseqüente inibição da gelatinização dos mesmos. Este efeito é tanto mais intenso quanto maior for a cadeia carbônica do emulsificante ou do ácido graxo adicionado^{10,20,39,50,56,106,127}.

COLLISON *et alii*²⁰ estudaram o efeito da adição de vários surfactantes no inchamento dos grânulos de amido. Verificaram, através de microfotografias, que os grânulos inchados em água pura estavam mais distorcidos do que aqueles inchados em soluções de surfactantes. Os autores atribuíram este comportamento à adsorção dos surfactantes na superfície do grânulo, aumentando a sua estabilidade.

O efeito de inibição da hidratação, está, portanto, estreitamente relacionado com a estabilidade do grânulo. Com o aumento da estabilidade, aumenta também a temperatura de pasta dos grânulos. A essa conclusão chegaram a maioria dos autores que estudaram o assunto^{56,71,87,108,137}.

2.8.2.2 Efeito nas propriedades de pasta do amido

MITCHELL & ZILMANN¹⁰¹, estudaram o efeito da adição de ácidos graxos nas propriedades de pasta de vários tipos de amido e da farinha de trigo, medidas no amilógrafo Brabender.

Os resultados demonstraram que todos os amidos não-cerosos apresentaram um aumento da viscosidade, em todos os parâmetros da curva amilográfica, com a adição de ácidos graxos. Os autores atribuíram o aumento da viscosidade dessas misturas ao aumento do tamanho do grânulo e à maior estabilidade proporcionada pela adição de ácidos graxos.

Segundo os resultados de BECHTEL *et alii*¹⁰ o efeito da adição do estearoil-2-lactil-lactato de cálcio (CSL) sobre o amido de trigo foi diferente: a curva amilográfica apresentou um decréscimo durante o ciclo de aquecimento. A partir daí, durante os 30 minutos de cozimento e no resfriamento, houve um rápido acréscimo na viscosidade. O nível de adição de CSL foi de 0,25 g por 50 g de amido e 450 ml de água a um pH de 5,35. Os autores atribuíram este resultado ao menor inchamento dos grânulos e ao retardamento da gelatinização.

Os resultados de CRUZ & EL-DASH²⁶ são similares aos obtidos por BECHTEL *et alii*¹⁰. Os primeiros estudaram o efeito da adição de vários emulsificantes, entre eles o CSL, ao amido de chuchu, porém, em níveis de 0,5%, 1,0% e 1,5%. O equipamento utilizado foi o viscoamilógrafo Brabender. Os resultados mostraram que houve um decréscimo significativo na viscosidade a quente, ao nível de 0,5%, para o CSL. A 1,5% a pasta apresentou uma clara tendência à redução de viscosidade. Para os demais emulsificantes apresentou uma tendência a valores maiores do que o padrão. A viscosidade final, para todas as amostras, inclusive para a adicionada de CSL foi aumentada.

OSMAN & DIX¹⁰⁸, estudaram o comportamento de pastas de amido de milho adicionados de gorduras e agentes surfactantes,

utilizando o viscoamilógrafo Brabender. Concluíram que os emulsificantes afetam a gelatinização do amido em presença de óleo, de maneira a alterar a temperatura e a forma da curva de gelatinização do amido. A viscosidade da pasta aumentou progressivamente com a adição das gorduras e surfactantes. Os diferentes graus de saturação das cadeira carbônicas dos lipídeos estudados atuaram significativamente nas propriedades reológicas da suspensão de amido de milho.

GRAY & SCHOCH⁵⁶, estudaram o efeito de vários ácidos graxos e surfactantes nos amidos cerosos de milho e sorgo e no amido de batata. Concluíram que os surfactantes polares complexam mais fortemente com a amilose. As curvas amilográficas das amostras adicionadas de ácidos graxos apresentaram um decréscimo na viscosidade de pico e um incremento nas viscosidades a quente e a frio (final). O efeito mais pronunciado foi conseguido com o ácido graxo de maior cadeia carbônica estudado.

No mesmo trabalho, GRAY & SHOCH⁵⁶ verificaram que o momento de adição do emulsificante contribui significativamente nas propriedades físicas da suspensão de amido. Quando o monoglicerídeo é adicionado antes da gelatinização verificou-se a redução do poder de inchamento e da solubilização do amido, com estabilização da viscosidade. Se adicionado depois do cozimento, a fração linear dissolvida foi insolubilizada, e os grânulos inchados tenderam a encolher, havendo redução na viscosidade. LONGLEY & MILLER⁸⁵ em trabalho com o amido de trigo tratado com monoglicerídeos concluíram que, quanto maior é o grau de tratamento sofrido pelo amido antes da adição do emulsificante, menos efetivo este se torna em reduzir os efeitos causados pela gelatinização.

TENNEY & VAN VACTOR¹²⁹, estudaram a adição de SSL a amidos de mandioca, trigo, arroz e milho. Seus resultados mostraram que, para o amido de milho, pouca variação ocorreu na curva amilográfica pela adição de SSL ao nível de 0,5% e pH 6,5. A pH 4,5, entretanto, houve um pronunciado aumento na viscosidade durante o ciclo de resfriamento da pasta, após o cozimento. Os resultados para o amido de trigo foram mais significativos: houve um aumento relativamente grande de viscosidade a quente e durante o ciclo de resfriamento, especialmente a pH 4,5. Para o amido de mandioca, pH 6,5, houve um acréscimo na viscosidade da pasta durante o ciclo de resfriamento.

KROG⁷¹, estudou a influência de monoglicerídeos (DGMS), de estearoil-2-lactilatos (CSL, SSL), e ácido diacetiltartárico (DATE) na curva amilográfica de amidos de trigo, milho, mandioca e batata. Todos os emulsificantes estudados causaram um aumento na temperatura de pasta. A viscosidade máxima no aquecimento amido de trigo foi aumentada por todos os emulsificantes estudados. Para o amido de mandioca e batata, os valores de viscosidade máxima (a quente) diminuíram. A temperatura de pasta e a viscosidade de pico foram fortemente influenciadas por variações no pH e também se mostraram dependentes da concentração iônica alterada pela adição de sais.

O efeito de surfactantes aniônicos, neutros e catiônicos em três diferentes concentrações, sobre as propriedades do amido de mandioca foi objeto de estudo de MOORTHY¹⁰³. Os resultados mostraram um aumento na viscosidade de pico por adição de todos os surfactantes estudados.

Pelos trabalhos citados acima, embora os amidos, os agentes complexantes e o meio de reação fossem diferentes,

pode-se generalizar que, normalmente a adição de um emulsificante (SSL, MG, CSL) ou ácido graxo leva a um incremento nas características de viscosidade de uma suspensão aquecida em água. Resultados controversos existem com relação à viscosidade que pode ser maior por adição de surfactantes^{71,103} ou apresentar um decréscimo⁵⁶.

2.8.2.3 Efeito na retrogradação e nos géis de amido

A influência da adição de emulsificantes na retrogradação do amido, tem sido verificada, principalmente em sistemas complexos como o dos produtos da panificação, especialmente o pão.

A adição do emulsificante ao pão retarda o seu envelhecimento e este efeito é atribuído à uma menor velocidade de retrogradação da amilose^{12,32,50,71,75,78,127}.

Segundo GHIASI *et alii*⁵⁰ o mecanismo pelo qual certos emulsificantes retardam o envelhecimento do pão não está completamente esclarecido. O efeito produzido pela adição de monoglicerídeos ao pão parecem estar relacionados com a inibição da absorção de água pelo grânulo de amido durante o processo de panificação¹²⁷.

GERMANI⁴⁷ estudou a influência de lipídeos na retrogradação de géis de amido de milho. O método utilizado baseou-se na determinação do módulo de elasticidade das amostras. Os resultados demonstraram que os lipídeos diminuem a velocidade de retrogradação dos géis de amido e que esta é inversamente proporcional à concentração adicionada.

OSMAN & DIX¹⁰⁸ estudaram a influência de dezoito ácidos graxos e seus esteres na resistência dos géis de amido de milho. O equipamento utilizado foi um gelômetro. Os autores verificaram que os géis preparados a partir das pastas contendo os agentes complexantes apresentaram-se menos resistentes do que a amostra-controle (sem adição de surfactantes).

Resultados semelhantes foram encontrados por COLLISON *et alii*²⁰. As propriedades dos géis adicionados de surfactantes foram avaliadas em géis contendo 17% de amido, cozidos a uma temperatura de 90°C. A presença de todos os surfactantes nas amostras aumentou a elasticidade dos mesmos, tornando-os mais macios, efeito este que os autores atribuíram principalmente à redução da adesão intergranular. Os grânulos inchados em solução de surfactante são mais esféricos do que os inchados em solução aquosa, o que reduz a superfície de contato entre eles. COLLISON *et alii*²⁰, também sugeriram que os surfactantes tendem a formar barreiras físicas nos pontos onde os grânulos fazem contato.

Segundo GERMANI⁴⁷, em trabalho já citado anteriormente, a adição de lipídeos à suspensões de amido de milho aumentou os valores do módulo de elasticidade, sendo que tal efeito tende a diminuir com crescentes concentrações de lipídeos.

2.8.3 INFLUÊNCIA DO ESTADO FÍSICO DOS EMULSIFICANTES NA INTERAÇÃO COM OS COMPONENTES DO AMIDO

A adição dos emulsificantes a um produto alimentício pode ser feita por vários métodos, os quais têm uma grande

importância na obtenção do efeito requerido. Na panificação e demais indústrias alimentícias, era comum, antes de se conhecer o comportamento dos emulsificantes em água sob aquecimento, adicionar-se o pó na água fervente com agitação antes da sua utilização. Tal procedimento, entretanto, para os monoglicerídeos destilados, levava à separação da mistura, com a formação de grumos⁷⁴.

A forma cristalina e o tamanho do cristal tem grande importância no comportamento de um emulsificante em água. KROG & NYBO-JENSEN⁷⁵, demonstraram que a interação dos monoglicerídeos com a amilose depende do seu estado físico, e especialmente de sua forma cristalina.

Os emulsificantes apresentam um comportamento polimórfico, que depende de sua composição e pré-tratamento. Quando colocados em suspensão aquosa, sob aquecimento, exibem um mesomorfismo liotrófico, ou seja, a propriedade de formação de fases líquido-cristalinas dependentes da temperatura e concentração da substância^{74,123}. O diagrama de fase de monoglicerídeo destilado foi primeiramente desenvolvido e apresentado por KROG & LARSSON⁷³, através do método de difração por raio-X (Figura 4a). Após esta data, vários autores estudaram o diagrama de fase de diversos emulsificantes^{74,76,79,123,128}.

A formação esquemática das fases líquido-cristalinas está mostrada na Figura 5. Segundo KROG & LAURIDSEN⁷⁴, na forma cristalina, as moléculas do emulsificante estão orientadas com as cadeias carbônicas em paralelo, perfeita e densamente organizadas. As moléculas não podem se mover livremente: estão orientadas paralelamente entre si e arranjadas em camadas. Dentro de cada camada, os grupos lipofílicos estão todos

FIGURA 4. DIAGRAMAS DE FASE DOS EMULSIFICANTES MONOGLICÉRIDO DESTILADO (a) E ESTEAROIL-2-LACTIL-LACTATO DE SÓDIO A pH 7 (b), EM SISTEMA AQUOSO (KROG & LAURIDSEN⁷⁴)

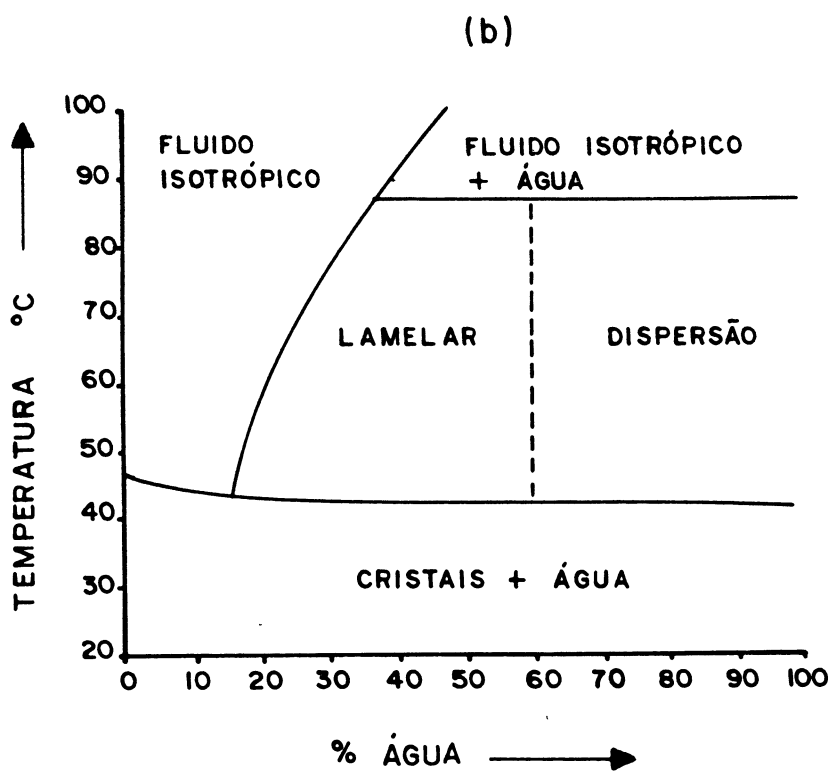
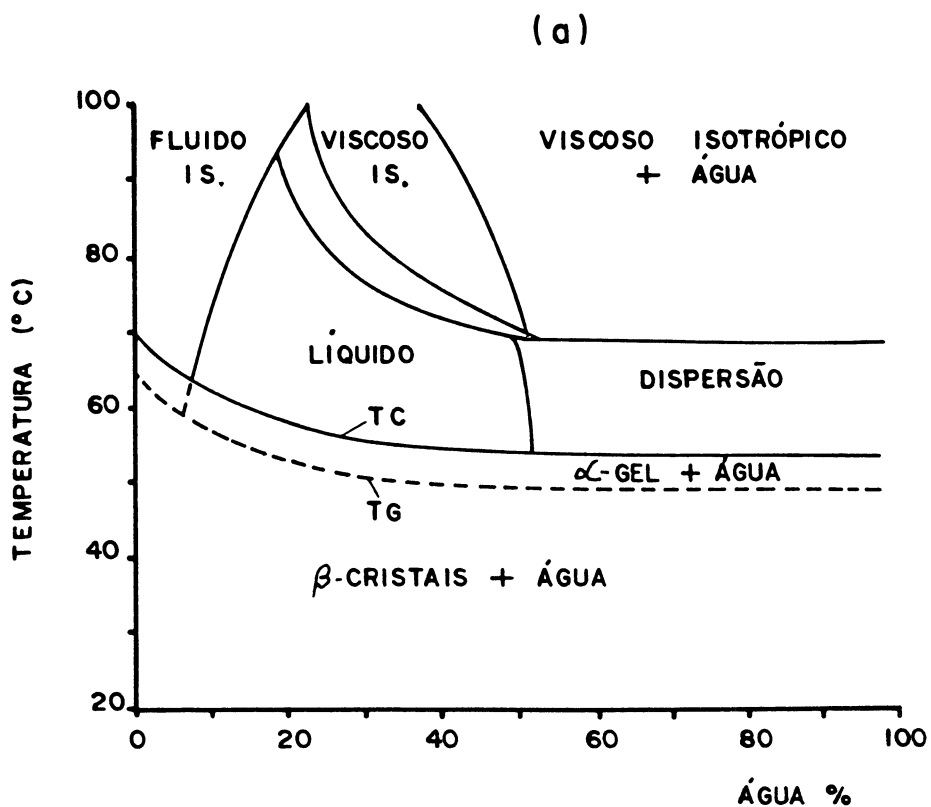
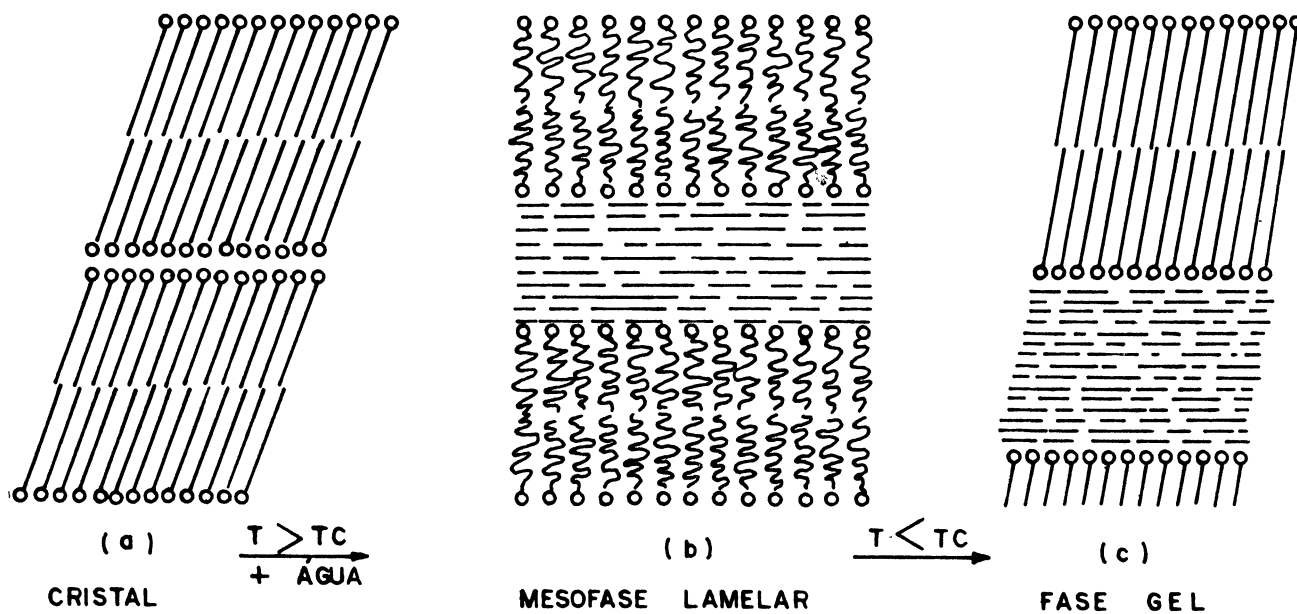


FIGURA 5. FORMAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS:
LAMELAR E GEL α - CRISTALINO (KROG & LAURIDSEN⁷⁴).



orientados numa mesma direção. Os grupos hidrofílicos estão colocados na direção oposta a estes. Quando os cristais de emulsificantes estão em contato com a água, e a temperatura é elevada até o chamado ponto Krafft (T_c), as cadeias carbônicas transformam-se num estado desordenado, semi-líquido. O sistema organiza-se de maneira a minimizar a sua energia livre, ou seja, pela minimização do contato entre os grupos lipofílicos e a água. Ao mesmo tempo, a água penetra entre as camadas polares do cristal. Este estado líquido-cristalino é chamado de fase lamelar e é o estado mais efetivo de um emulsificante. Dependendo da temperatura, concentração e configuração química do emulsificante, outros tipos de mesofases podem ser formadas (hexagonal, cúbica). Quando a mistura emulsificante-água é resfriada abaixo do ponto Krafft (T_c), as cadeias carbônicas recristalizam formando um gel. Para os monoglicerídeos destilados, há uma transformação do tipo de cristais na forma β para a forma α , durante o aquecimento em água até a formação da fase lamelar. Após o resfriamento, há a formação de um gel α -cristalino, que, entretanto, é instável à temperatura ambiente. O gel α -cristalino transforma-se, em pouco tempo, num coagel (β -cristais e água), forma esta menos energética. Os assim chamados monoglicerídeos na forma de hidrato estão na forma estável β -cristalina, dispersos na fase aquosa, cujo tamanho de cristais é diminuto.

Ainda de acordo com KROG & LAURIDSEN⁷⁴ a taxa de formação de complexo entre a amilose e o emulsificante, para os monoglicerídeos saturados destilado, é decrescente na seguinte ordem: forma α -cristalina > hidrato β -cristalino > pó.

KROG & NYBO-JENSEN⁷⁵ estudaram a influência do estado físico na interação monoglicerídeo-amilose e seu efeito como amaciador do miolo de pães. Concluíram que os monoglicerídeos na forma de gel α -cristalino formaram complexos com amilose a 31°C, enquanto que o hidrato ou o pó não apresentaram efeito complexante a esta temperatura. Entretanto a 60°C, os estados α e β -cristalinos apresentaram o mesmo efeito complexante, enquanto que a forma não-hidratado (pó), teve um efeito menor. Os autores atribuíram estes resultados ao grau de liberdade molecular dos estados físicos estudados: 60°C é uma temperatura onde ocorre transição entre as mesofases.

O comportamento de alguns outros emulsificantes em água foi estudado por KROG & LAURIDSEN⁷⁴. Segundo estes autores, o estearoil-2-lactil lactato de sódio (SSL), é um dos emulsificantes mais hidrofílicos usados na indústria de alimentos. O tipo comercial, não é neutralizado totalmente, e o comportamento de fase desse emulsificante é determinado pelo seu grau de neutralização. Em condições de baixo pH, uma mesofase hexagonal II é formada a temperaturas acima de 45°C; esta fase pode conter 20% a 40% de água. Quando o SSL é neutralizado totalmente, uma fase lamelar é formada acima de 45°C. O gel formado pelo SSL no resfriamento é bastante estável. Por isso, é utilizado em mistura com monoglicerídeos, para estabilização da sua fase gel. O diagrama de fase do SSL a pH 7 está mostrado na Figura 4b.

HOOVER & HADZIYEV⁶⁵, estudaram a influência de monoglicerídeos na forma de gel α -cristalino e pó β -cristalino, na habilidade de complexação com a amilose, de sistemas-modelo de

amido solúvel, de grânulos de batata e de batata integral processada. Utilizaram para medir a complexação, um método de desenvolvimento da cor azul do iodo. A forma α -cristalina apresentou uma alta taxa de complexação (63,7%) em 20 minutos. A forma β -cristalina do monoglicerídeo no mesmo tempo, complexou 55,5%. Um máximo de 66,7% (ou 56,3% para a forma β) foi obtido após 25 minutos de cozimento a 60°C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada na realização deste trabalho foi o amido de milho comercial, fornecido pela Refinações de Milho Brasil Ltda.

Antes da realização dos experimentos a matéria-prima foi devidamente homogeneizada e acondicionada em sacos plásticos, visando reduzir ao mínimo os riscos de deterioração do amido de milho. Em todos os ensaios foi usado amido de uma mesma partida, para evitar flutuações nas respostas.

3.1.2 EMULSIFICANTES

Os emulsificantes utilizados nos experimentos foram os das seguintes marcas comerciais:

- Dimodan PM, na forma de pó e na forma de hidrato, fornecidos pela Grinsted do Brasil Ind. e Comércio Ltda. (São Paulo, SP), cujas características físico-químicas, fornecidas pelo fabricante (102) estão contidas na Tabela 2.

TABELA 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EMULSIFICANTE
DIMODAN PM, NA FORMA DE PÓ

Tipo	-	destilado com cadeia carbônica saturada, comprimento médio: C ₁₈
Composição	-	monoglicerídeo - aprox. 40%
	-	diglicerídeo - aprox. 50%
	-	triglicerídeo - aprox. 10%
	-	glicerol livre - max. 1%
	-	ácido graxo livre - max. 1,5%
Índice de saponificação	-	155 - 170
Índice de iodo	-	max. 1
Ponto de fusão aprox.	-	70°C
Gordura-base	-	gordura animal
Fórmula química ⁽¹⁾	-	CHO - R CHOH CH ₂ OH

(1) R = ácido graxo com comprimento de cadeia C₁₈.

O monoglicerídeo na forma de hidrato contém, de acordo com o fabricante, 25% de Dimodan PM, e é preparado com 74 partes de água e 1 parte de ácido acético. Os cristais encontram-se na forma β , e o produto é estável por um ano; seu pH é de aproximadamente 3.

- Esterlac V e Esterlac E, ambos na forma de pó, fornecidos pela Indústria Química de Sínteses e Fermentações Ltda. (Rio de Janeiro, RJ), cujas características físico-químicas, fornecidas pelo fabricante (60), estão contidas na Tabela 3.

Para facilitar a identificação dos emulsificantes durante o presente trabalho, convencionou-se o uso de siglas de acordo com a composição química e/ou estado físico do produto, conforme se segue:

Dimodan hidrato:	MGhi
Dimodan pó:	MGS
Esterlac E:	SSL
Esterlac V:	CSL

Os emulsificantes na forma de pó foram moídos, e utilizou-se a fração que passou em peneira 60 mesh na mistura com o amido, para torná-la mais homogênea possível. Após tal preparo o produto foi acondicionado em sacos plásticos à prova de umidade.

O emulsificante na forma de hidrato (MGhi) foi fornecido neste estado físico pelo fabricante, e armazenado em refrigerador a 5°C durante todo o período de realização dos experimentos. O prazo de validade do produto foi rigorosamente observado.

TABELA 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EMULSIFICANTES
ESTERLAC E (SSL) E ESTERLAC V (CSL)

Especificação	Esterlac E (SSL)	Esterlac V (CSL)
Aspecto	pó	pó
Índice de saponificação	210-270	175-250
Valor de esterificação	150-190	125-164
Índice de acidez	60 - 80	50 - 86
pH (solução a 2%)	5,5-6,0	5,0-6,0
Faixa de fusão (°C)	46 - 62	40 - 56
Teor de cálcio (%)	-	4,2-5,2
Teor de sódio (%)	3,5-5,0	-
Teor de ácido láctico (%)	31 - 34	32 - 38
Metais pesados (em Pb)	max. 10 ppm	max. 10 ppm
Arsênico	max. 3 ppm	max. 3 ppm
Nomenclatura química	estearoil-2- -lactil-lacta- to de sódio	esteraoil-2- -lactil-lacta- to de cálcio
Fórmula química geral	(3) $\left[\begin{array}{c} \text{O-COCHCH}_3 \\ \text{OCOCHCH}_3 \\ \text{O - R}^{(1)} \end{array} \right]_{n^{(2)}}$	

(1) R = ácido graxo com comprimento de cadeia C_{18}

(2) n = pode variar de 1 a 2

(3) a valência do oxigênio pode ser preenchida com Na^+ (SSL)
ou Ca^{++} (CSL).

3.1.3 REAGENTES

A pureza dos reagentes empregados neste trabalho estava de acordo com as especificações exigidas pelos métodos de análise.

3.1.4 EQUIPAMENTOS

Além dos aparelhos e equipamentos comuns de laboratório foram também usados:

- Balança analítica Mettler, o modelo H 35 AR, com carga máxima de 160 g, $d = 0,1$ mg.

- Balança de precisão com carga máxima de 1.200 g, $d = 0,01$ g, marca Mettler, modelo PL 1.200.

- Centrífuga com rotação de 0 a 6.000 rpm, marca Fanem, modelo 204/NR.

- Espectrofotômetro Varian, série 634.

- Estufa com circulação forçada de ar, modelo 320-SE, marca Fanem.

- Extrusor de bancada com rosca única, marca Brabender, tipo 20 DN.

- Gelômetro de Bloom, marca GCA, modelo 68.705.

- Misturador tipo "Planetarimixer", marca Brabender, modelo P600 S.

- Moinho tipo turbinado, marca METEOR, modelo UTL com malha de 0,3 mm.

- Vibrador para peneiragem, marca RO-TAP, modelo B.

- Viscoamilógrafo marca Brabender, com cartucho de sensibilidade de 350 cmg.
- Moinho de facas, modelo MFC-180-75-01, nº 5.753, de Máquinas Renard Ind. e Com. Ltda.
- Refrigerador marca Gelopar, modelo Gr 45.
- Potenciômetro com eletrodo combinado, sensibilidade de 92-100% (mV/pH), tipo B222, marca Micronal.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para todos os métodos analíticos descritos nos itens seguintes foram feitas, em média, três (03) determinações, sendo considerado como aceitável um coeficiente de variação máximo de 10%.

3.2.1.1 Umidade

A determinação da umidade da matéria-prima e do amido de milho extrusado, foi feita segundo o método nº 44-15 A, da AACCC¹, que emprega estufa com circulação forçada de ar, a 130°C, pressão ambiente, por uma hora. Na matéria-prima, esta determinação foi repetida periodicamente, enquanto duraram os experimentos que compõem o delineamento estatístico. No produto extrusado, a umidade foi também repetida periodicamente, sempre ao início de cada bloco de novos experimentos.

3.2.1.2 Amido

A determinação do amido foi feita por hidrólise ácida, segundo o método 8.017 da AOAC⁴.

3.2.1.3 Proteínas

Para avaliar a possibilidade de interferência das proteínas no processo de extrusão do amido de milho determinou-se o conteúdo de nitrogênio total na matéria-prima pelo método de Kjeldahl, conforme AOAC nº 2055⁴. O conteúdo de proteína foi calculado usando-se o fator N x 6,25.

3.2.1.4 Cinzas

O teor de cinzas da matéria-prima foi determinado após calcinação da amostra a 600°C, por duas horas, conforme o método AOAC-14006⁴.

3.2.1.5 Fibras

O teor de fibras da matéria-prima foi determinado segundo o método 32-10 da AACC¹.

3.2.1.6 Gordura

O teor de gordura no amido de milho "in natura" foi determinado segundo o método nº 30-20, da AACC¹, utilizando extração contínua com uma mistura de éter de petróleo e éter sulfúrico, na proporção de 1:1, em aparelho Soxhlet, durante 6 horas.

3.2.1.7 Amilose

O teor de amilose da matéria-prima foi determinado de acordo com GILBERT-SPRAAG⁵², um método espectrofotométrico que determina a coloração do complexo azul de iodo-amilose. O cálculo foi feito contra uma curva padrão de amilose fornecida pela Merck S.A. Ind. Químicas.

3.2.1.8 Granulometria

A análise granulométrica da matéria-prima e do produto extrusado foi feita em vibrador para peneiragem marca RO-TAP, em peneiras TYLER de 60, 100 e 200 mesh, utilizando-se 50 gramas de amostra, com um tempo de vibração de 15 minutos. No amido de milho extrusado, foram utilizadas para análise as frações que passaram na peneira 60 mesh.

3.2.1.9 Densidade aparente

A densidade aparente do amido de milho extrusado foi determinada colocando-se 20 gramas de amostra em proveta de 100 ml. O assentamento da amostra foi feito batendo-se a proveta com o material sobre superfície de borracha, até volume constante (aproximadamente 50 batidas). A determinação da densidade foi dada pela relação massa/volume.

3.2.1.10 pH

Ao preparar-se a suspensão de amido para a realização do viscoamilograma, mediu-se o pH da suspensão a 10%. Considerou-se o valor no qual, mesmo sob contínua agitação, não houve mais variação do pH.

3.2.1.11 Índice de acidez

O índice de acidez do amido foi determinado a partir do número de miligramas de hidróxido de sódio necessário para neutralizar os ácidos livres em 1 grama da amostra, segundo o método 3(a)-63 da AOCS⁵.

3.2.1.12 Índice de absorção de água (IAA)

Para determinação deste parâmetro utilizou-se o método descrito por ANDERSON *et alii*², com algumas modificações.

Amostras de 1,0 g de amido de milho extrusado, em base seca, foram adicionadas a 30 ml de água à temperatura ambiente, em tubo de centrífuga previamente pesado. A suspensão foi feita cuidadosamente para evitar a formação de grumos, mantida sob contínua agitação por 15 minutos, e centrifugada a 4.000 rpm por mais 15 minutos. O sobrenadante foi separado cuidadosamente, e colocado em placa de Petri também pesada previamente.

O IAA foi determinado após pesagem do resíduo gelatinoso, e calculado através da seguinte relação:

$$\text{IAA} = \frac{\text{peso do resíduo da centrifugação}}{\text{peso da amostra}}$$

3.2.1.13 Índice de solubilidade em água (ISA)

O ISA também foi determinado pelo método de ANDERSON *et alii*², com algumas modificações. O sobrenadante obtido na determinação do IAA (item 1.12) foi seco em estufa a 105°C, até peso constante. A seguinte equação foi utilizada no seu cálculo:

$$\text{ISA, \%} = \frac{\text{peso do resíduo do sobrenadante seco}}{\text{peso da amostra seca}} \times 100$$

3.2.1.14 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta do amido de milho referem-se ao seu comportamento quando adicionado à água, sob agitação e aquecimento, e foram determinadas no viscoamilógrafo Brabender, com cartucho de sensibilidade de 350 cmg. Para o preparo da

suspensão de amido, utilizou-se 450 ml de água deionizada, dos quais aproximadamente 300 ml foram colocados em bequer, e adicionados de 45 g da amostra (em base seca), lentamente e sob contínua agitação, para evitar a formação de grumos. A mistura foi quantitativamente transferida para o copo do viscoamilógrafo, usando-se o restante da água. O pH da suspensão foi medido nesta etapa. A amostra assim preparada foi deixada em agitação à temperatura ambiente, por 5 minutos, e submetida ao aquecimento de 25°C a 95°C, a uma taxa de 1,5°C/min, constante. Aos 95°C manteve-se o seu cozimento por 20 minutos e em seguida, resfriou-se até 30°C à mesma taxa (1,5°C/min). A velocidade de agitação, durante todo o ensaio, foi mantida constante, em 75 rpm. Os seguintes parâmetros dos amilogramas foram tomados para interpretação das propriedades de pasta:

- Viscosidade inicial, ou viscosidade a frio: valor da viscosidade, em unidades amilográficas (U.A.), no início do aquecimento (25°C).

- Viscosidade máxima na fase de aquecimento - valor da viscosidade máxima (U.A.) durante o aquecimento.

- Viscosidade a quente: valor da viscosidade (U.A.) a 95°C, ao final do ciclo de aquecimento.

- Viscosidade a quente após 20 minutos a 95°C: valor da viscosidade (U.A.) após 20 minutos de cozimento a 95°C.

- Viscosidade final no ciclo de resfriamento: valor da viscosidade (U.A.) no final do ciclo de resfriamento, a 30°C.

3.2.1.15 Grau de expansão do amido de milho extrusado

A expansão de um produto extrusado é resultante da descompressão súbita que o material sofre ao sair da matriz do extrusor, com conseqüente evaporação da água superaquecida. O grau de expansão do amido de milho extrusado é estabelecido pela relação entre o diâmetro do produto e o diâmetro da matriz. Foram realizadas, em média, 25 determinações do diâmetro de cada amostra, considerando-se, como resultado, a média aritmética dessas determinações.

3.2.1.16 Torque

Os valores de torque aplicado pelo motor ao eixo do extrusor foram obtidos a partir dos gráficos gerados durante o processo de extrusão, considerando-se o valor médio na fase mais estável.

3.2.2 EXTRUSÃO DO AMIDO

3.2.2.1 Equipamento

A extrusão do amido foi feita em extrusor Brabender de laboratório, de rosca única, modelo 20 DN, conforme Figura 1, e com as seguintes características:

- Camisa com ranhuras internas: diâmetro interno de 19 mm e a relação comprimento/diâmetro de 20:1. O seu aqueci-

mento é feito por sistema de resistência elétrica, e as elevações de temperatura para acima da especificada no ensaio, é evitada através de circulação de água fria, na 1.^a zona, e injeção de ar comprimido nas 2.^a e 3.^a zonas. O controle de temperatura é feito através de termopares, inseridos nas diferentes zonas e ligadas a um regulador.

- Rosca sem-fim, de 38 cm de comprimento por 1,9 cm de diâmetro e taxa de compressão de 2:1. A velocidade de rotação do parafuso foi controlada por um tacômetro acoplado ao extrusor.

- Registrador de torque do eixo do motor.

- Alimentador: instalado na parte inicial e superior da camisa, tipo cônico, provido de parafuso alimentador com velocidade variável.

- Matriz cilíndrica, com diâmetro variando de 3 a 5 mm, conforme especificação de cada experimento.

3.2.2.2 Condicionamento das amostras de amido não-processado

Após determinação da umidade do material, calculou-se a quantidade de água necessária para levar a umidade das amostras aos níveis especificados nos experimentos.

Amostras de 500 g foram colocadas em misturador planetário Brabender, cuja velocidade foi regulada para 60 rpm. Adicionou-se lentamente o volume de água calculado, e em seguida, continuou-se a agitação por mais 5 minutos. As amostras condicionadas foram colocadas em sacos plásticos, permanecendo

à temperatura ambiente por 12 a 14 horas, para homogeneizar a umidade, antes de serem processadas.

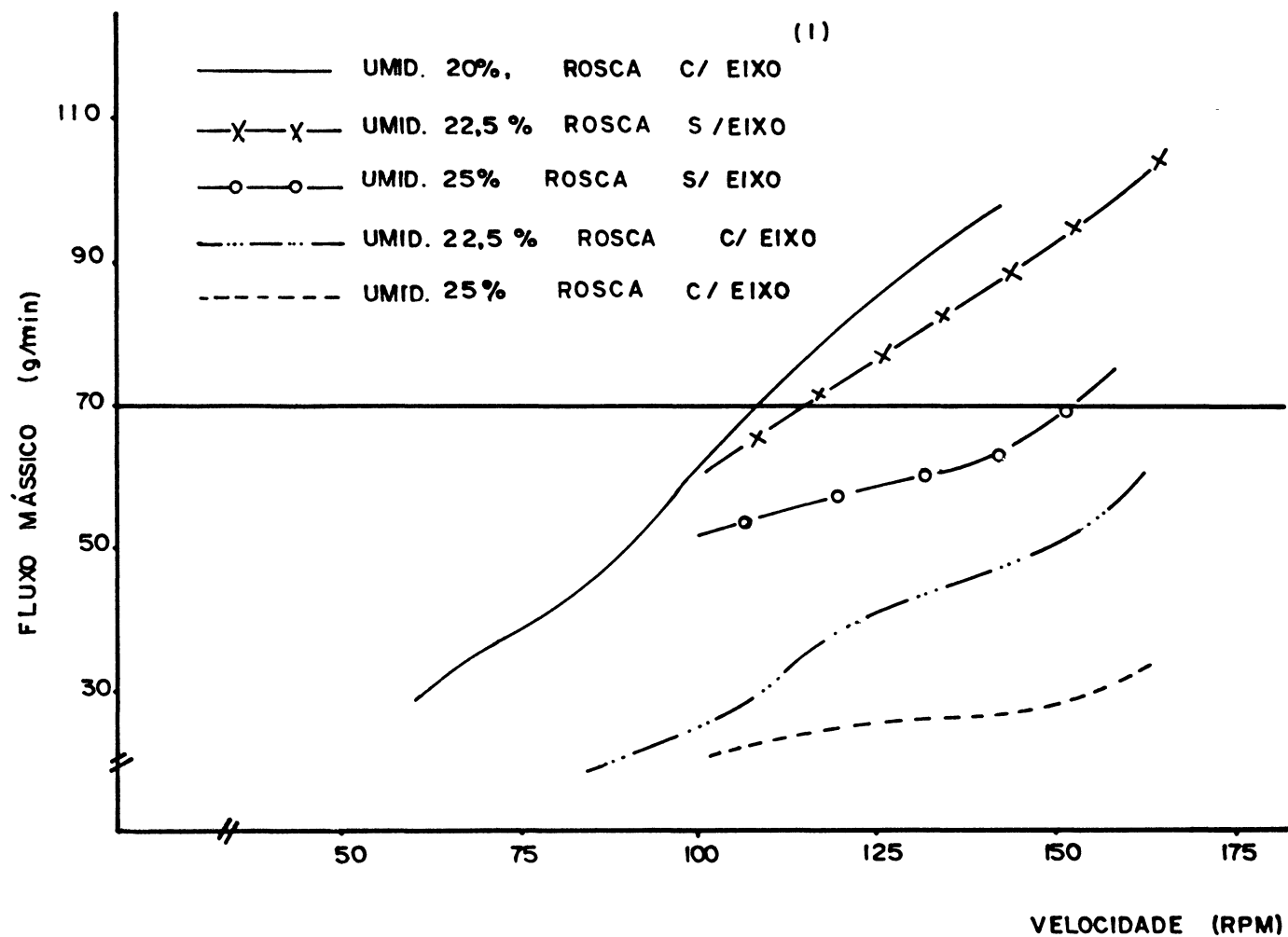
3.2.2.3 Alimentação

Para cada condição de umidade especificada no delineamento estatístico foram realizados ensaios prévios, utilizando-se diferentes velocidades de rosca do alimentador, com o objetivo manter a alimentação em 70 g/min, considerada ótima para o bom funcionamento do extrusor, de acordo com experimentos anteriores³⁸. O nível de carga do alimentador foi de 200 g. A Figura 6 mostra a relação entre o fluxo mássico e a velocidade da rosca sem-fim do alimentador, obtida através dos ensaios prévios. A rosca sem-fim do alimentador é provida de um eixo removível, cuja inserção pode ser utilizada como um recurso para atingir-se o fluxo mássico desejado na alimentação. Através dos dados contidos na Figura 6, determinou-se as condições para atingir-se alimentação de 70 g/min, que estão contidas no Quadro 1.

QUADRO 1. CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO PARA OS DIVERSOS NÍVEIS DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO, MANTENDO-SE O FLUXO MÁSSICO EM 70 g/min

Umidade da amostra (%)	Nível de carga no alimentador (g)	Velocidade da rosca (rpm)
20	200	115 (c/eixo)
22,5	200	120 (s/eixo)
25	200	150 (s/eixo)

FIGURA 6. RELAÇÃO ENTRE O FLUXO MÁSSICO E A VELOCIDADE DA ROSCA SEM-FIM DO ALIMENTADOR



(1) Refere-se à rosca sem-fim do alimentador

3.2.2.4 Processamento

A temperatura da primeira zona do extrusor foi mantida a 85°C considerada ótima para o bom funcionamento do equipamento, de acordo com experimentos anteriores^{38,59,117,118}. A temperatura das demais zonas variou conforme especificação do delineamento experimental, sendo mantidas iguais as temperaturas das 2.^a e 3.^a zonas.

O amido cru, previamente condicionado, foi colocado no alimentador, a um nível de carga de 200 g, e a velocidade do parafuso do alimentador foi acertada conforme especificado no Quadro 1. A coleta do amido extrusado começou quando o sistema atingiu o equilíbrio, o que foi controlado pela estabilidade de torque do motor. Ao término de cada experimento, o equipamento foi devidamente limpo, e as condições operacionais foram modificadas para processamento de nova amostra.

Os produtos extrusados foram secos em estufa com circulação de ar, a 45°C, por 10 a 12 horas. Em seguida, foram feitas duas etapas de moagem:

- na primeira etapa, foi utilizado um moinho de facas, para quebrar o produto extrusado;

- na segunda etapa, o amido extrusado na forma granular foi passado em moinho turbo, malha 0,3 mm, para reduzir a sua granulometria à especificação desejada.

O amido extrusado, seco e moído foi peneirado em malha 60 mesh, sendo aproveitada, para as análises, a fração que passa por esta malha, e acondicionado em sacos plásticos.

3.2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.2.3.1 Delineamento experimental

Foi investigado o efeito combinado das variáveis temperatura, umidade e diâmetro da matriz nas diferentes propriedades do amido de milho extrusado, através da metodologia de superfície de resposta (MSR).

Utilizou-se um delineamento fatorial incompleto com níveis equidistantes de três variáveis ou fatores, em três níveis de variação (3^3), proposto por BOX & WILSON¹³. O planejamento experimental foi constituído por um grupo de ensaio com doze experimentos e outro com três repetições no ponto central, totalizando 15 ensaios apresentados no Quadro 4. O ponto central corresponde às condições de processamento intermediárias, consideradas adequadas ao processamento do amido de milho. No presente trabalho, estas condições, correspondentes ao ponto zero (central) foram as seguintes:

Umidade: 22,5%

Temperatura: 180°C

Diâmetro da matriz: 4 mm

Estas condições de processamento, bem como a faixa de variação foram selecionados com base nos trabalhos experimentais para extrusão do amido de milho realizados por SALCES RUIZ¹¹⁸. Os parâmetros fixos do processo de extrusão-velocidade e taxa de compressão da rosca, e temperatura da 1.^a zona - também foram definidos segundo o mesmo autor, e estão contidos no Quadro 3.

As variáveis foram estudadas em três níveis codificados como -1, 0 e +1. Os valores reais desses níveis, que aparecem no Quadro 2, foram estabelecidos de acordo com a equação:

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\Delta X_i}$$

onde:

x_i = valor codificado da variável X_i ;

X_i = valor real da variável;

\bar{X}_i = valor real da variável no ponto central;

ΔX_i = intervalo de variação de X_i .

Supondo-se, por exemplo, que a variável umidade (x_1) seja igual a 20%, \bar{X}_1 igual a 22,5% e 2,5% o intervalo de variação de x_1 , então o valor codificado da variável é igual a -1.

O delineamento experimental aparece nos Quadros 4 e 5, com os valores das variáveis codificados e reais, respectivamente. A ordem de aplicação dos experimentos foi aleatorizada sem restrições.

QUADRO 2. VARIÁVEIS E NÍVEIS DE VARIAÇÃO DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Variáveis	Níveis de variação		
	-1	0	1
x_1 = umidade da matéria-prima (%)	20	22,5	25
x_2 = diâmetro da matriz (mm)	3	4	5
x_3 = temperatura ($^{\circ}$ C)	140	180	220

QUADRO 3. PARÂMETROS FIXOS DO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Parâmetros do processo	Características
Taxa de compressão da rosca	2:1
Velocidade da rosca (rpm)	125
Temperatura de 1. ^a zona ($^{\circ}$ C)	85
Alimentação (g/min)	70

QUADRO 4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO PARA TRÊS VARIÁVEIS EM TRÊS NÍVEIS
(VALORES CODIFICADOS)

Experimento	Níveis das variáveis		
	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

QUADRO 5. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS (VALORES REAIS)

Experimento	Níveis das variáveis		
	x_1	x_2	x_3
1	20	3	180
2	25	3	180
3	20	5	180
4	25	5	180
5	20	4	140
6	25	4	140
7	20	4	220
8	25	4	220
9	22,5	3	140
10	22,5	5	140
11	22,5	3	220
12	22,5	5	220
13	22,5	4	180
14	22,5	4	180
15	22,5	4	180

x_1 = umidade (%); x_2 = diâmetro da matriz (mm); x_3 = temperatura ($^{\circ}$ C)

3.2.3.2 Análise dos resultados

Uma equação polinomial quadrática foi escolhida para o presente estudo, em razão de ser a equação mais simples e que permite o emprego de técnicas gerais de otimização¹⁰⁵. A forma geral da equação quadrática é:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \epsilon$$

onde:

\hat{y} é a variável dependente;

x_1 , x_2 e x_3 são os níveis codificados das variáveis independentes;

β 's são os coeficientes estimados pelo método dos mínimos quadrados; e

ϵ é o resíduo que mede o erro experimental, apresentando uma distribuição normal, com média zero e variância igual a σ^2 .

Os resultados da regressão múltipla (incluindo os respectivos coeficientes) e da análise de variância (teste de F) mostram as relações quantitativas existentes entre os fatores e a resposta.

A influência das variáveis foi visualizada nas curvas de superfície de resposta, processadas em computador IBM 370, pelo Sistema de Análise Estatística (SAS). As superfícies de resposta foram construídas fixando-se uma das variáveis inde-

pendentes, sendo observadas as seguintes respostas:

- y_1 = viscosidade inicial a 25°C;
- y_2 = viscosidade a quente (95°C);
- y_3 = viscosidade final a 30°C, após o cozimento;
- y_4 = índice de absorção de água (IAA);
- y_5 = índice de solubilidade em água (ISA);
- y_6 = densidade aparente;
- y_7 = grau de expansão;
- y_8 = torque do motor.

3.2.3.3 Testes confirmatórios

Os modelos matemáticos preditivos gerados pela MSR foram testados, visando a obtenção de um amido com grau relativamente baixo de gelatinização. Arbitrou-se, neste trabalho, que um amido sob essa denominação deveria apresentar as seguintes características:

- valores altos de índice de absorção de água
- valores baixos de índice de solubilidade de água
- valores altos para viscosidade a quente (95°C).

Os parâmetros índice de absorção de água e índice de solubilidade em água foram considerados determinantes na escolha das condições experimentais para a produção de um amido pouco gelatinizado, porque podem refletir o grau de degradação sofrido pelo amido durante o processo de extrusão.

Foram realizados três ensaios confirmatórios em condições experimentais diferentes. Um deles, nas condições fornecidas para o mais alto índice de absorção de água (Ensaio 1),

e os outros dois, em condições de processamento próximas ao anterior. Três repetições foram feitas para o Ensaio 1, sendo que, as amostras geradas foram utilizadas como matéria-prima para os experimentos com a adição de emulsificantes.

3.2.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

O efeito da adição de emulsificantes nas propriedades funcionais do amido de milho extrusado foi verificado em amido com baixo grau de gelatinização, processado nas seguintes condições:

- umidade: 23,5%
- temperatura: 140°C
- diâmetro da matriz: 3 mm

As condições acima citadas foram obtidas segundo a análise dos resultados da metodologia de superfície de resposta aplicada à extrusão do amido de milho.

As demais condições fixas de processamento foram de acordo com as apresentadas no Quadro 3.

As seguintes propriedades do amido de milho extrusado adicionado de emulsificantes foram verificadas:

a) propriedades de pasta:

- viscosidade inicial, a 25°C;
- viscosidade máxima durante o aquecimento;
- viscosidade a quente (95°C);
- viscosidade a quente, após 20 minutos de aquecimento;

- viscosidade final no resfriamento;
- b) testes de retrogradação;
- c) rigidez do gel.

Os emulsificantes estudados foram adicionados nas concentrações de 0,5% e 1,0%, na relação massa/massa. Estes níveis de adição foram escolhidos a partir de trabalhos de vários autores^{26,75,128}; e em função dos níveis indicados pelos fabricantes dos emulsificantes^{41,60}. A legislação vigente em vários países também limita o uso desses aditivos a 1,0%¹²³.

3.2.4.1 Efeito nas propriedades de pasta

Amilogramas foram desenvolvidos com suspensões de amido a 10%, em base seca, com metodologia já descrita, adicionados das duas diferentes concentrações de emulsificantes. O emulsificante MGH_i foi dissolvido na água de preparo da suspensão de amido, antes do ensaio, pois, por estar na forma de hidrato (gel) a sua adição diretamente ao pó foi impossível. Os demais foram misturados ao amido extrusado na forma de pó, a seco.

3.2.4.2 Efeito nos testes de retrogradação

Foi determinado a partir das pastas obtidas no viscoamilógrafo, com adição dos emulsificantes estudados conforme metodologia descrita no item 3.2.4.1.

Os testes de retrogradação foram feitos de acordo com o método de SALAY¹¹⁷, com algumas modificações. Vinte ml de pasta de amido a 10%, previamente cozida e resfriada em viscoamilógrafo Brabender, foram transferidos para tubo de ensaio. Sobre a superfície, dentro do tubo, adicionou-se 2 a 3 gotas de Timerosal 1:1000, para evitar o crescimento de microorganismos. O tubo foi vedado e colocado em refrigerador a 5°C. A altura da fase aquosa liberada devido à retrogradação do amido foi medida com régua de 30 cm, de 24 em 24 horas.

3.2.4.3 Efeito na rigidez dos géis

O efeito da adição de emulsificantes na rigidez dos géis de amido de milho extrusado também foi verificado a partir das pastas obtidas no viscoamilógrafo, conforme metodologia descrita no item 3.2.4.1. O gelômetro de Bloom mede o peso requerido para produzir uma depressão de 4 mm de profundidade no gel, por um embolo cilíndrico de 12,5 mm de diâmetro. Este equipamento foi utilizado para medir a rigidez dos géis.

Uma suspensão de amido a 10% foi previamente cozida e resfriada. Trinta mililitros da pasta foram colocados em recipiente plástico de 5 cm de diâmetro por 3,5 cm de altura, que foi vedado em seguida para evitar a formação da película superficial. A leitura da rigidez do gel foi feita após 24 horas de armazenamento em refrigerador a 5°C. Considerou-se como resultado o peso em gramas necessário para produzir 4 mm de depressão, e a unidade de rigidez do gel foi definida como sendo equivalente ao peso de 1 g.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A composição química do amido de milho empregado nos experimentos encontra-se no Quadro 6. Os resultados estão de acordo com as normas estabelecidas para a comercialização do produto¹⁴ e, dado o seu grau de pureza, considerou-se desprezível o efeito dos componentes gordura, proteínas e fibras, no processo de extrusão.

QUADRO 6. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO DE MILHO

Componentes	Conteúdo (%) (1,2)
Umidade	12,86
Proteína bruta (N x 6,25)	0,35
Cinzas	0,14
Gordura	0,19
Carboidratos: amido	85,51
fibras	0,03
outros (2)	0,92

(1) Resultados expressos na base úmida

(2) Calculado por diferença

Algumas características da matéria-prima estão no Quadro 7. Os valores obtidos foram semelhantes aos encontrados por vários pesquisadores^{47,117,119}.

QUADRO 7. CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO

Determinações	Valor Médio
Amilose (%) (1)	26,23
IAA (g gel/g matéria seca)	2,18
ISA (%)	0,57
Índice de acidez (ml NaOH 1N/100 g)	0,68
Granulometria (rendimento do passado em peneira 200 mesh) (%)	98,97
Densidade aparente (g/cm ³)	0,63

(1) Resultado expresso na base seca.

4.2 PROPRIEDADES GERAIS DOS PRODUTOS EXTRUSADOS

Os resultados experimentais obtidos para as diferentes propriedades físicas dos produtos extrusados, bem como as condições experimentais para cada ensaio estão mostrados no Quadro 8.

Nos itens que se seguem serão discutidos em detalhes os resultados obtidos através da regressão múltipla e da análise de variância, aplicada aos dados obtidos com a extrusão do amido de milho, tendo-se como variáveis a umidade da matéria-

QUADRO 8. PROPRIEDADES FÍSICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO RELACIONADAS ÀS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS PARA O SEU PROCESSAMENTO

Expe- rimento	Condições experimentais			Propriedades físicas						
	x_1	x_2	x_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
1	20	3	180	280	140	420	5,43	54,01	0,748	2,80
2	20	3	180	480	160	440	8,21	44,79	0,693	2,63
3	20	5	180	310	160	500	7,02	48,91	0,646	1,96
4	25	5	180	520	200	580	7,06	47,50	0,685	1,40
5	20	4	140	620	170	680	9,39	37,86	0,785	2,28
6	25	4	140	960	240	700	9,40	29,55	0,747	2,23
7	20	4	220	220	60	220	3,94	70,78	0,426	1,48
8	25	4	220	1.180	80	360	9,35	39,46	0,397	1,33
9	22,5	3	140	600	240	780	9,49	33,63	0,652	2,63
10	22,5	5	140	700	230	820	9,23	30,31	0,773	2,20
11	22,5	5	220	880	100	380	8,13	43,55	0,518	2,13
12	22,5	5	220	860	110	430	8,35	40,90	0,455	1,32
13	22,5	4	180	450	180	500	7,03	47,15	0,694	2,28
14	22,5	4	180	400	180	500	7,26	51,05	0,642	2,23
15	22,5	4	180	450	230	590	7,79	47,41	0,689	2,28

y_1 = viscosidade inicial (U.A.)

y_2 = viscosidade a quente (95°C) (U.A.)

y_3 = viscosidade final (30°C) após o cozimento (U.A.)

y_4 = índice de absorção de água (g de gel/g matéria seca)

y_5 = índice de solubilidade em água (%)

y_6 = densidade aparente (g/cm³)

y_7 = grau de expansão (ϕ do produto/ ϕ da matriz)

x_1 = umidade (%)

x_2 = diâmetro da matriz (mm)

x_3 = temperatura (°C)

prima, a temperatura de extrusão e o diâmetro da matriz do extrusor. As propriedades físicas gerais do produto extrusado apresentadas são as seguintes: - viscosidade inicial a frio (25°C), viscosidade a quente (95°C), viscosidade final (30°C), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), densidade aparente e grau de expansão. Além dessas propriedades, inerentes ao produto extrusado, será mostrado, ao final, o mesmo tipo de análise para uma variável-resposta de processo - o torque do motor.

As variáveis do processo de extrusão - teor de umidade da matéria-prima, temperatura de extrusão - serão chamadas, geralmente, apenas de umidade e temperatura. O teor de umidade está expresso em base úmida.

4.2.1 VISCOSIDADE INICIAL (y_1)

A viscosidade inicial refere-se à viscosidade de uma suspensão de água e amido a 25°C . O amido não-gelatinizado não absorve água nesta temperatura. A viscosidade das suspensões com ele formadas, medida no viscoamilógrafo, é praticamente zero U.A. Ao contrário, o amido pré-gelatinizado pode ter grande capacidade de absorção de água sem tratamento térmico prévio. Portanto, quando a viscosidade inicial de uma suspensão de amido pré-gelatinizado é medida no viscoamilógrafo, pode apresentar valores altos, se as condições de processamento forem brandas. Caso estas condições forem "severas", poderá haver um rompimento excessivo dos grânulos, com conseqüente queda da viscosidade inicial da suspensão^{38,53}.

A análise de variância aplicada aos resultados experimentais para viscosidade inicial (y_1) está mostrada no Quadro 9. As variáveis que interferem mais significativamente neste parâmetro são a temperatura de extrusão ($p = 0,0669$) e a umidade da matéria-prima ($p = 0,084$) e as funções mais importantes são a quadrática ($p = 0,0608$) e a linear ($p = 0,0775$).

O modelo matemático preditivo elaborado a partir dos resultados experimentais, também mostrado no Quadro 9, para esta propriedade, explica 85,95% da variação das respostas ($R^2 = 0,85$). Entretanto, apresenta uma falta de ajuste significativa ao nível de 10% ($p = 0,0168$), o que o torna aplicável apenas para verificação da tendência da resposta, devendo, a equação, ser usada com cautela.

Um dos motivos da falta de ajuste do modelo matemático poderia ser a dificuldade de dissolução do amido extrusado na água, quando do preparo das amostras. Em muitas delas, a formação dos grumos era intensa, de maneira a serem preparadas mais lentamente do que outras. Assim, mesmo que se deixasse a amostra por 5 minutos em agitação constante no início do viscosímetro, para só então determinar a viscosidade inicial, os tempos de preparo foram variáveis em alguns casos.

A Figura 7 mostra o efeito da umidade inicial da matéria-prima na viscosidade a frio, mantendo-se constante o diâmetro da matriz em 3 mm, em função de sua baixa significância neste parâmetro. Observa-se que a viscosidade inicial a frio aumenta com o teor de umidade da matéria-prima. No processo de extrusão, a água atua como lubrificante, evitando danos excessivos nos grânulos de amido causados pelas tensões de cisalhamento atuantes no escoamento. Esses resultados para o amido de

QUADRO 9. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_1 - VISCOSIDADE INICIAL
(U.A.)

$$\hat{y}_1 = 433,33 + 213,75x_1 + 18,75x_2 + 32,50x_3 - 25,41x_1^2 - 10,41x_2^2 + 337,08x_3^2 + 2,5x_1x_2 + 155,00x_1x_3 - 30,00x_2x_3$$

Média das respostas: 594,00

Erro padrão: 172,4771

R^2 : 0,85

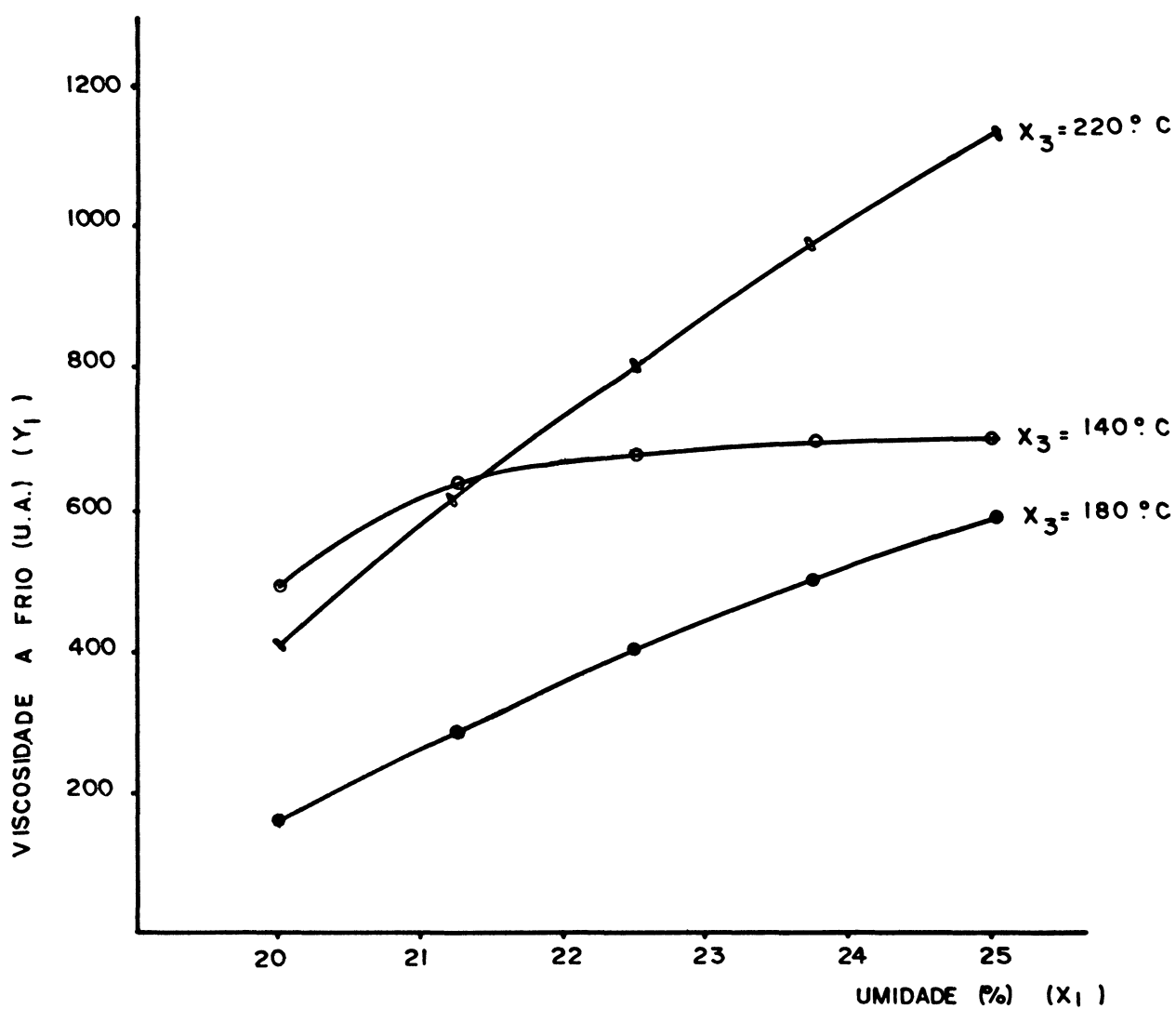
Coefficiente de variação: 0,29

Regressão	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	3	376.775,00	0,3559	4,22	0,0775
Quadrática	3	433.318,00	0,4093	4,86	0,0608
Interação	3	99.725,00	0,0942	1,12	0,4248
Regressão	9	909.818,33	0,8595	3,40	0,0947

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	147.075,00	49.025,00	58,83	0,0168
Erro puro	2	1.666,66	833,33		
Total	5	148.741,67	29.748,33		

Fator	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	464.022,80	116.005,70	3,90	0,0840
x_2	4	6.838,14	1.709,53	0,06	0,9919
x_3	4	527.689,1	131.922,30	4,43	0,0669

URA 7. EFEITO DO TEOR DE UMIDADE SOBRE A VISCOSIDADE A FRIO, COM DIFERENTES TEMP
DIÂMETRO DA MATRIZ DE 3 mm

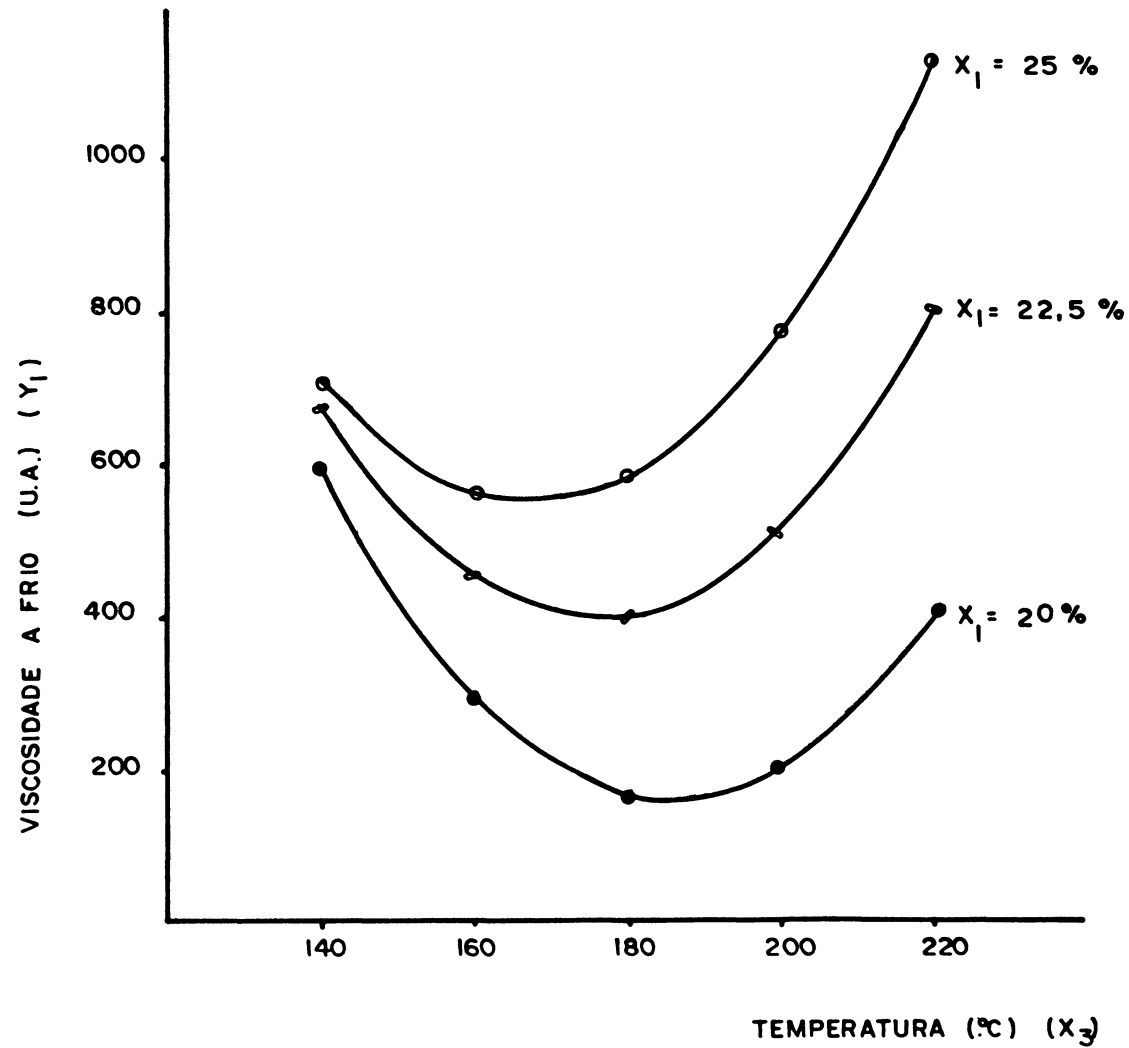


milho estão de acordo com os obtidos por outros autores^{38,113}. O valor máximo para viscosidade a frio seria obtido utilizando-se, no processamento, um alto teor de umidade da matéria-prima (25%) e uma alta temperatura de extrusão (220°C). GROSSMANN⁵⁹ obteve resultado similar para a extrusão do amido de mandioca.

Com relação à curva referente a 140°C de temperatura (Figura 7), nota-se que estabiliza a partir de 21,5% (aproximadamente) de umidade. Esses resultados sugerem que além desse ponto, o teor de umidade da matéria-prima tem um efeito tal, que, associado à baixa temperatura, impede a maior gelatinização do amido de milho, com conseqüente estabilização da viscosidade inicial do produto extrusado.

A partir da Figura 8 observa-se claramente, para todos os níveis de umidade estudados, que níveis altos de temperatura produzem valores máximos para a viscosidade a frio. Entretanto, os valores para esta variável-resposta são os mínimos quando a temperatura está em 180°C. Esse resultado é diferente do esperado, uma vez que, a 220°C, tem-se novamente valores altos de viscosidade a frio. Pode estar ocorrendo uma maior degradação do amido, à temperatura de 180°C. Esta hipótese será reforçada à frente, no ítem 4.2.4 (IAA) onde as respostas são similares.

FIGURA 8. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE A FRIO, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



4.2.2 VISCOSIDADE A QUENTE (95°C) (y_2)

A viscosidade a quente de um amido extrusado reflete a degradação macromolecular do amido. A gelatinização térmica e mecânica de grânulos de amido leva a uma quebra estrutural e conseqüente perda de integridade do grânulo. Conforme já foi discutido no item anterior, o seu grau de desintegração depende das condições de extrusão: condições "severas" - altas tensões de cisalhamento e temperaturas elevadas - produzem pastas com baixa viscosidade a quente, em função da maior degradação dos grânulos de amido^{38,89,113}.

O modelo de regressão completo para a viscosidade a quente (y_2) do amido de milho extrusado, elaborado a partir dos dados experimentais está apresentado no Quadro 10. O modelo ajusta-se adequadamente aos dados experimentais, e em função disso, é considerado satisfatório. A sua adequabilidade é definida pelo coeficiente de correlação múltipla ($R^2 = 0,9529$) e pela não significância da falta de ajustamento do resíduo. A variável mais importante para a viscosidade a quente é a temperatura de extrusão ($p = 0,0024$).

Conforme EL-DASH *et alii*³⁸, para a extrusão do amido de milho a viscosidade a quente é função do teor de umidade, da temperatura e da velocidade do parafuso. GROSSMANN⁵⁹, entretanto, mostrou como significativa, para este parâmetro apenas o teor de umidade, extrusando amido de mandioca. Esses autores utilizaram o mesmo extrusor Brabender empregado neste trabalho.

QUADRO 10. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_2 - VISCOSIDADE A QUENTE (°C) (U.A.)

$$\hat{y}_2 = 196,66 + 18,75x_1 + 7,5x_2 - 66,25x_3 - 32,00x_1^2 + 0,41x_2^2 - 27,08x_3^2 + 5,00x_1x_2 - 12,5x_1x_3 + 5,00x_2x_3$$

Média das respostas: 165,33

Erro padrão: 21,173

R^2 : 0,9528

Coefficiente de variação: 0,1280

Regressão	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	3	38.375,00	0,8066	28,53	0,0014
Quadrática	3	6.131,00	0,1289	4,56	0,0679
Interação	3	825,00	0,0173	0,61	0,6352
Regressão	9	45.331,66	0,9529	11,23	0,0080

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	575,00	191,66	0,230	0,8701
Erro puro	2	1.666,66	833,33		
Total	5	2.241,66	448,33		

Fator	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	7.338,14	1.834,53	4,09	0,0772
x_2	4	650,64	162,66	0,36	0,8262
x_3	4	38.545,83	9.636,45	21,49	0,0024

Ainda de acordo com a análise de variância, os efeitos lineares são os mais significantes ($p = 0,0014$), sendo os quadráticos significantes ao nível de 10% ($p = 0,0769$). O Quadro 11 mostra a porcentagem de contribuição dos termos das variáveis independentes no coeficiente de regressão R^2 , onde aparece claramente a importância dos termos lineares, e dentre eles, a variável temperatura (x_3), com 82,63% de contribuição.

QUADRO 11. SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO PARA A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

Variáveis (1) independentes	Significância (p)	Porcentagem de contribuição para R^2 (2)
lineares (x_1, x_2, x_3)	0,0014	84,65
quadráticas (x_1^2, x_2^2, x_3^2)	0,0679	13,52
interação (x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3)	0,6352	1,81

(1) x_1 = umidade; x_2 = diâmetro da matriz; x_3 = temperatura

(2) % R^2 = soma dos quadrados do fator x 100/soma total dos quadrados.

As curvas de nível de superfície de resposta para a viscosidade a quente (y_2) estão mostradas na Figura 9. A magnitude da resposta está relacionada com a densidade de cor, ou seja, nas regiões onde a tonalidade é mais escura, encontram-se os mais altos valores da variável-resposta viscosidade a quente. Assim, tem-se valores elevados fixando-se a temperatura em 140°C , com teores de umidade a partir de 21% até 25%. Se a temperatura for alta, por exemplo, 220°C , qualquer teor de umidade escolhido resultará em produtos com baixa viscosidade a quente. Na Figura 9, a variável diâmetro da matriz, menos relevante, foi ficada em 3 mm.

A Figura 10 mostra o efeito da temperatura sobre a viscosidade a quente do amido de milho extrusado, em três níveis de umidade. Pode-se observar claramente a diminuição da viscosidade a quente com o aumento da temperatura. Comparando-se esses dados com os obtidos para a viscosidade a frio, verifica-se na Figura 6, um efeito contrário ao obtido para a viscosidade a quente, a partir de uma temperatura de 180°C , ou seja: a viscosidade a frio do produto extrusado tende a aumentar com a temperatura, a partir de 180°C , enquanto que, os valores de viscosidade a quente decrescem com o aumento da temperatura de extrusão. Isto pode ser explicado pelo fato de que, os grânulos de amido quando extrusados a altas temperaturas apresentam-se danificados, mas não o suficiente para causar um decréscimo na viscosidade inicial. Com o decorrer do ensaio no viscoamilógrafo, os grânulos submetidos à agitação e temperatura são mais suscetíveis ao rompimento, causando viscosidades a 95°C relativamente mais baixas do que

FIGURA 9. CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A VISCOSIDADE A QUENTE (y_2): EFEITO COMBINADO DA UMI- DADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm

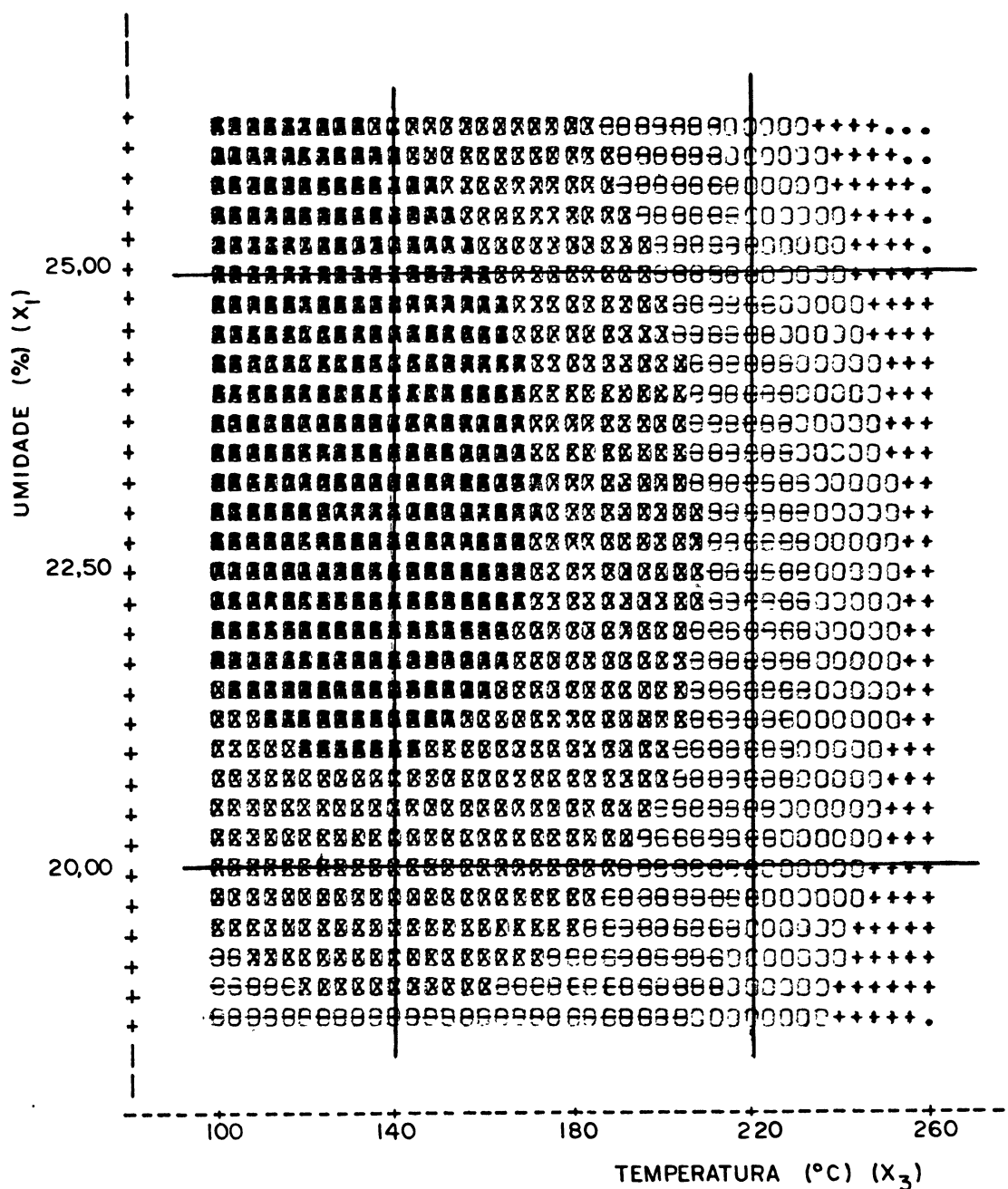
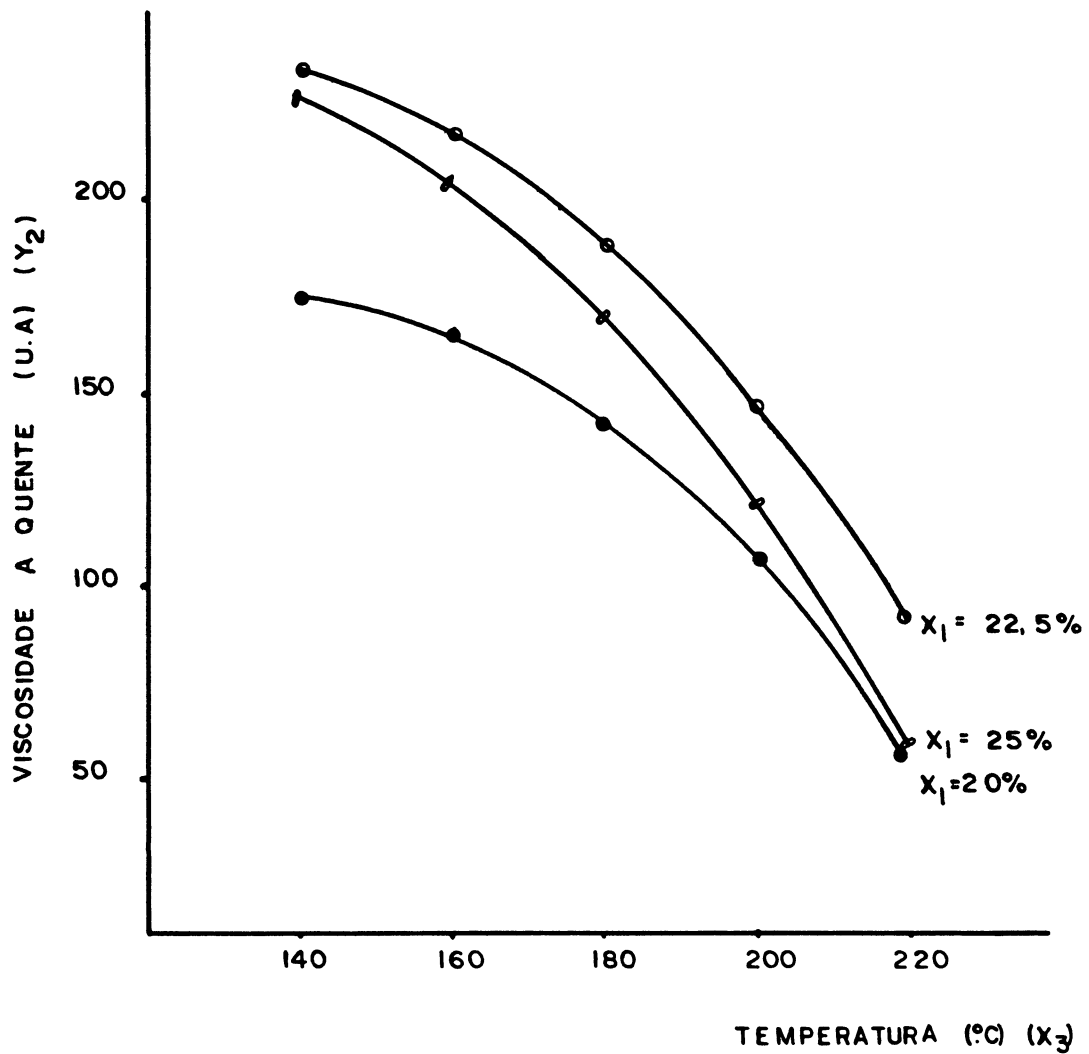


FIGURA 10. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



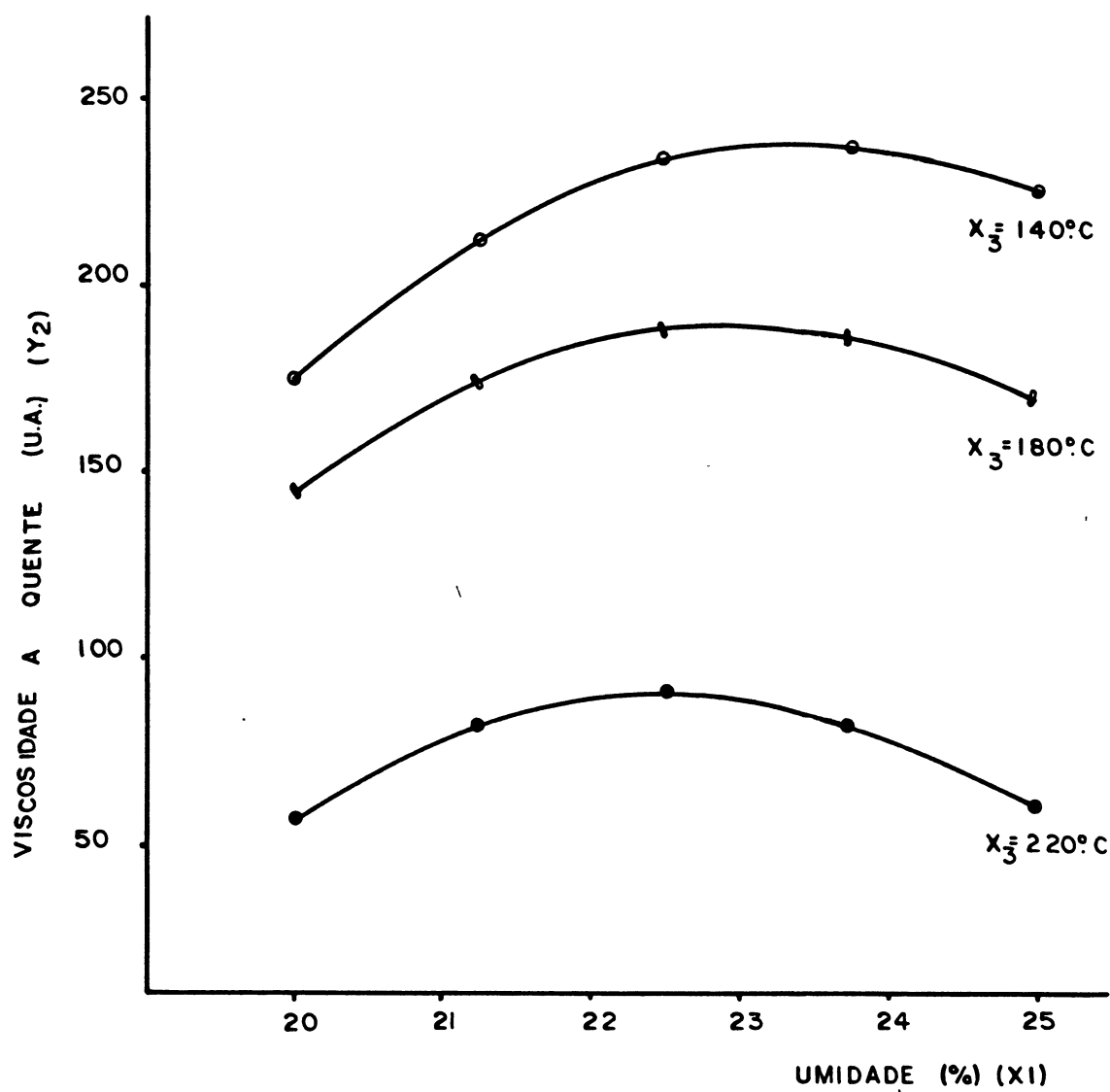
a das amostras processadas em condições (temperatura de extrusão) mais brandas.

O efeito do teor de umidade da matéria-prima na viscosidade a quente do amido de milho extrusado está mostrado na Figura 11. Observa-se que a viscosidade a quente aumenta com a umidade, resultado este confirmado por outros autores^{38,53,59,113}. Com um nível de umidade intermediário, entretanto, aparecem os mais altos valores de viscosidade a quente, quando era de se esperar que fossem encontrados ao nível mais alto de umidade. Esses resultados se repetem para qualquer temperatura estudada, e também podem ser observados na Figura 10.

A viscosidade a quente, para efeito da utilização do amido pré-gelatinizado em formulações de alimentos, é uma propriedade funcional muito importante. No preparo de sopas e molhos, por exemplo, é desejável que seja alta. A partir da superfície de resposta gerada pelos dados experimentais, e pelo modelo matemático, pode-se estimar as condições de processamento ideais para produção de um amido com tais características:

- temperatura de extrusão baixa ($x_3 \leq 140^{\circ}\text{C}$)
- teores de umidade da matéria prima intermediários (22,5%).

FIGURA 11. EFEITO DA UMIDADE SOBRE A VISCOSIDADE A QUENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



4.2.3 VISCOSIDADE FINAL A 30°C (y_3)

A retrogradação é, basicamente um processo de recristalização das moléculas de amido. Conforme vai havendo o resfriamento da pasta, as cadeias de amido comportam um menor nível de energia interna permitindo a formação de pontes de hidrogênio, produzindo assim, um gel firme⁶⁷. Portanto, a viscosidade final de um ciclo de cozimento no viscoamilógrafo, é uma medida indireta da retrogradação do amido.

A análise de variância para a viscosidade final está mostrada no Quadro 12. O modelo matemático preditivo, elaborado a partir dos resultados experimentais é satisfatório, pois apresenta um coeficiente de correlação alto ($R^2 = 0,9792$) e uma falta de ajustamento do resíduo não significativa ao nível de 5% ($p = 0,8165$).

De acordo com a análise de variância, os termos lineares são os mais importantes ($p = 0,0002$). Os quadráticos tem uma importância relativamente pequena. O Quadro 13 mostra a significância e a contribuição dos termos das variáveis independentes no coeficiente de regressão R^2 . Observa-se que, não somente os termos lineares são os mais importantes, como que a variável mais importante é a temperatura de extrusão (x_3) com uma contribuição de 86,40% sobre a porcentagem total incidente em R^2 .

QUADRO 12. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_3 : A VISCOSIDADE FINAL
A 30°C (U.A.)

$$\hat{y}_3 = 530,00 + 32,50x_1 + 38,75x_2 - 198,75x_3 - 78,75x_1^2 + 33,75x_2^2 + 38,75x_3^2 + 15,00x_1x_2 + 30,00x_1x_3 + 2,50x_2x_3$$

Média das respostas: 526,66

Erro padrão: 39,93

R²: 0,9792

Coefficiente de variação: 0,0758

Regressão	GL	SQ	R ²	F	p
Linear	3	336.475,00	0,8755	70,32	0,0002
Quadrática	3	35.358,33	0,0920	7,39	0,0276
Interação	3	4.525,00	0,0118	0,95	0,4850
Regressão	9	376.358,33	0,9792	26,22	0,0011

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	2.575,00	858,33	0,318	0,8165
Erro puro	2	5.400,00	2.700,00		
Total	5	7.975,00	1.595,00		

Fator	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	35.848,00	8.962,01	5,62	0,0430
x_2	4	17.143,27	4.285,81	2,69	0,1537
x_3	4	325.181,70	81.295,43	50,97	0,0003

QUADRO 13. SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO NA VISCOSIDADE FINAL A 30°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

Variáveis (1) independentes	Significância (p)	Porcentagem de contribuição para R ² (2)
lineares (x ₁ , x ₂ , x ₃)	0,0002	89,40%
		x ₁ = 9,48
		x ₂ = 4,53
		x ₃ = 86,00
quadráticas (x ₁ ² , x ₂ ² , x ₃ ²)	0,0276	9,39%
interação (x ₁ x ₂ , x ₁ x ₃ , x ₂ x ₃)	0,4850	1,20%

(1) x₁ = umidade; x₂ = diâmetro da matriz; x₃ = temperatura

(2) % R² = soma dos quadrados do fator x 100/soma total dos quadrados

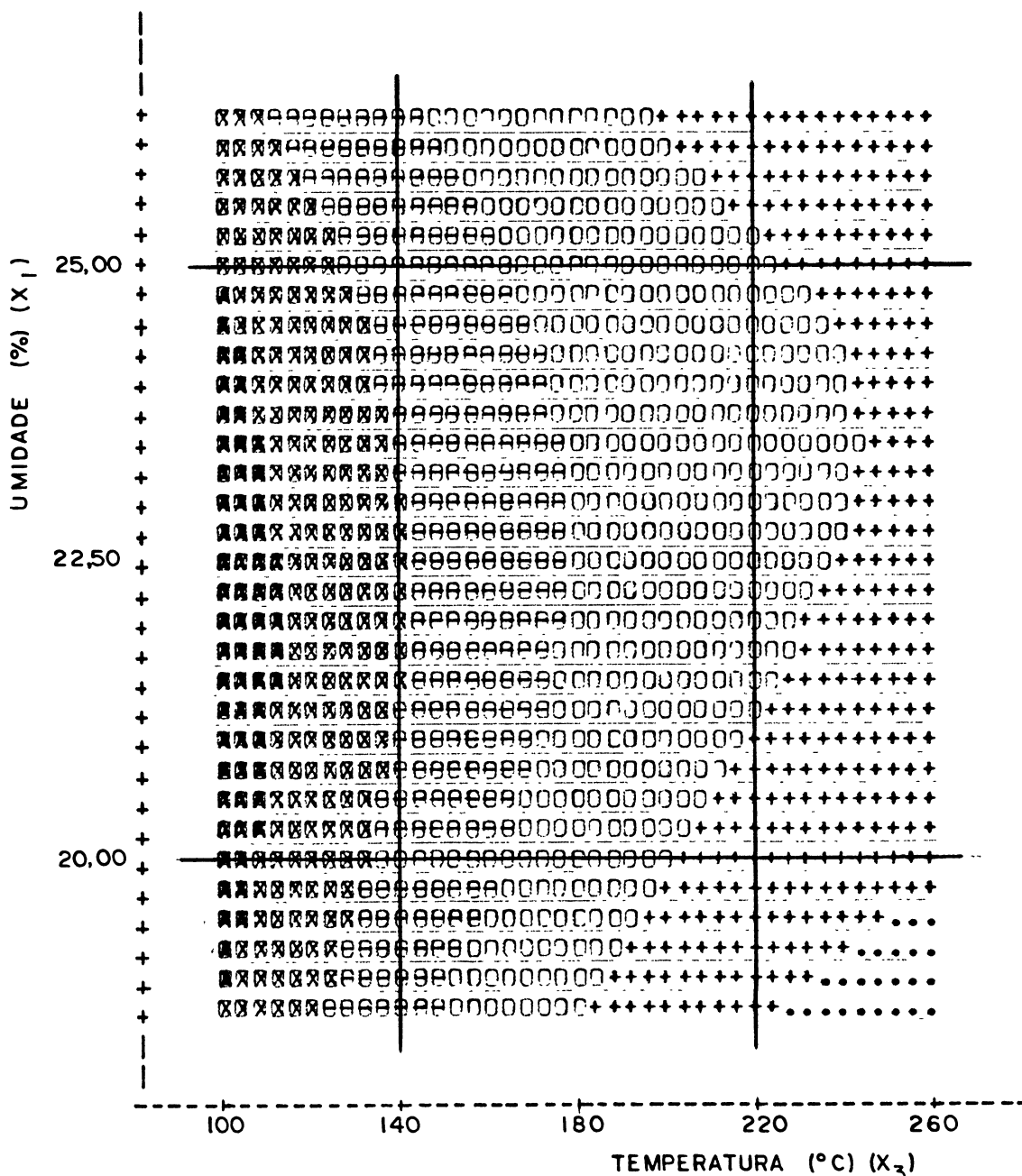
A variável diâmetro da matriz demonstrou ser a menos importante para a viscosidade final do amido extrusado e por isso foi fixada no nível mais baixo (3 mm) para obtenção da superfície de resposta deste parâmetro, que está apresentada na Figura 12. A solução é um ponto de sela, cujo ponto estacionário é indicativo de mínimo: 289,11 U.A. Este valor é conseguido fora da região experimental, conforme as seguintes condições:

x₁, umidade: 23,75%

x₂, diâmetro da matriz: 3,21 mm

x₃, temperatura: 274,4°C

FIGURA 12. CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A VISCOSIDADE FINAL (y_3): EFEITO COMBINADO DA UMI- DADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



Símbolo	Valores de y	
.....	-15,9375	- 94,4725
+++++	94,4725	- 315,2925
00000	315,3935	- 536,1125
000000	536,1125	- 756,9325
0000000	756,9325	- 977,7525
00000000	977,7525	- 1088,1625

Conforme a Figura 12, utilizando-se parâmetros dentro da região experimental, como temperatura de 140°C, qualquer condição de umidade (20% a 25%) produziria respostas similares, ou seja, viscosidades a frio relativamente altas. Com o aumento da temperatura, há uma tendência à diminuição das respostas. Esta tendência está claramente mostra na Figura 13.

A severidade do processo de extrusão aplicado ao amido leva a uma redução na viscosidade final. Assim, teores baixos de umidade, altas temperaturas, pelo aumento do esforço mecânico, tendem a degradar mais os grânulos de amido, produzindo carboidratos com menores comprimentos de cadeia, e reduzindo a capacidade de retrogradação do amido^{27,82,96,97,113}.

O efeito da umidade na viscosidade final do amido de milho extrusado (y_3) está mostrado na Figura 14, que comparada à Figura 13, evidencia o menor efeito da umidade sobre este parâmetro, se comparado ao efeito da temperatura.

Os resultados obtidos no presente trabalho são diferentes aos obtidos por GROSSMANN⁵⁹, que, estudando o efeito de diversas variáveis - umidade, temperatura, diâmetro da matriz e velocidade da rosca - na viscosidade final do amido de mandioca extrusado, concluiu que apenas a variável umidade tinha importância. Neste trabalho, o autor constatou que a viscosidade a frio aumentou com o teor de umidade.

EL-DASH *et alii*³⁸ e OWUSU-ANSAH *et alii*¹¹³, em experimentos com amido de milho, constataram que a umidade foi a variável de maior importância na viscosidade final, embora outras, como a temperatura e a velocidade do parafuso também tenham se revelado significantes neste parâmetro.

FIGURA 13. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE FINAL A 30°C (Y_3) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS CONDIÇÕES DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm

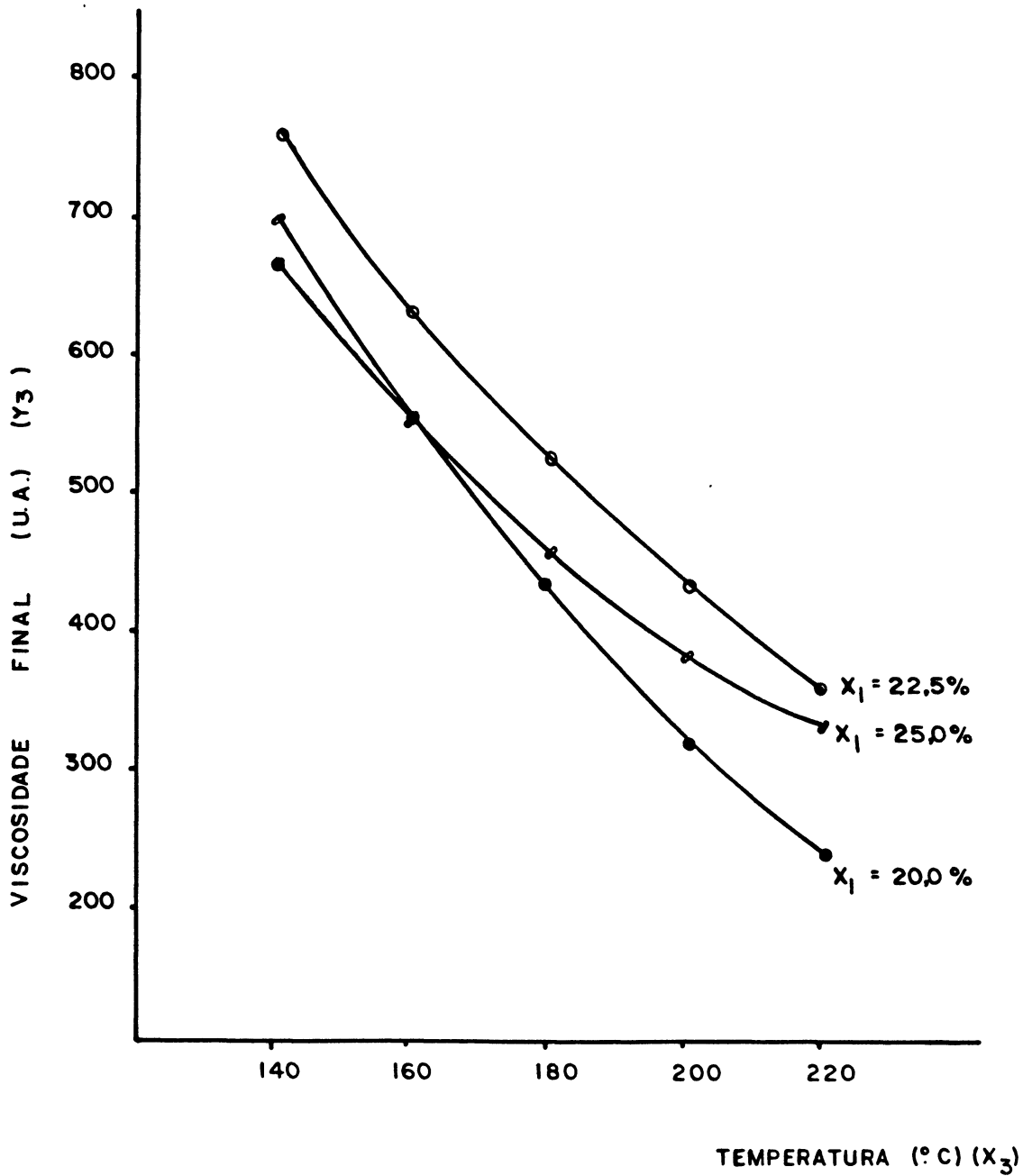
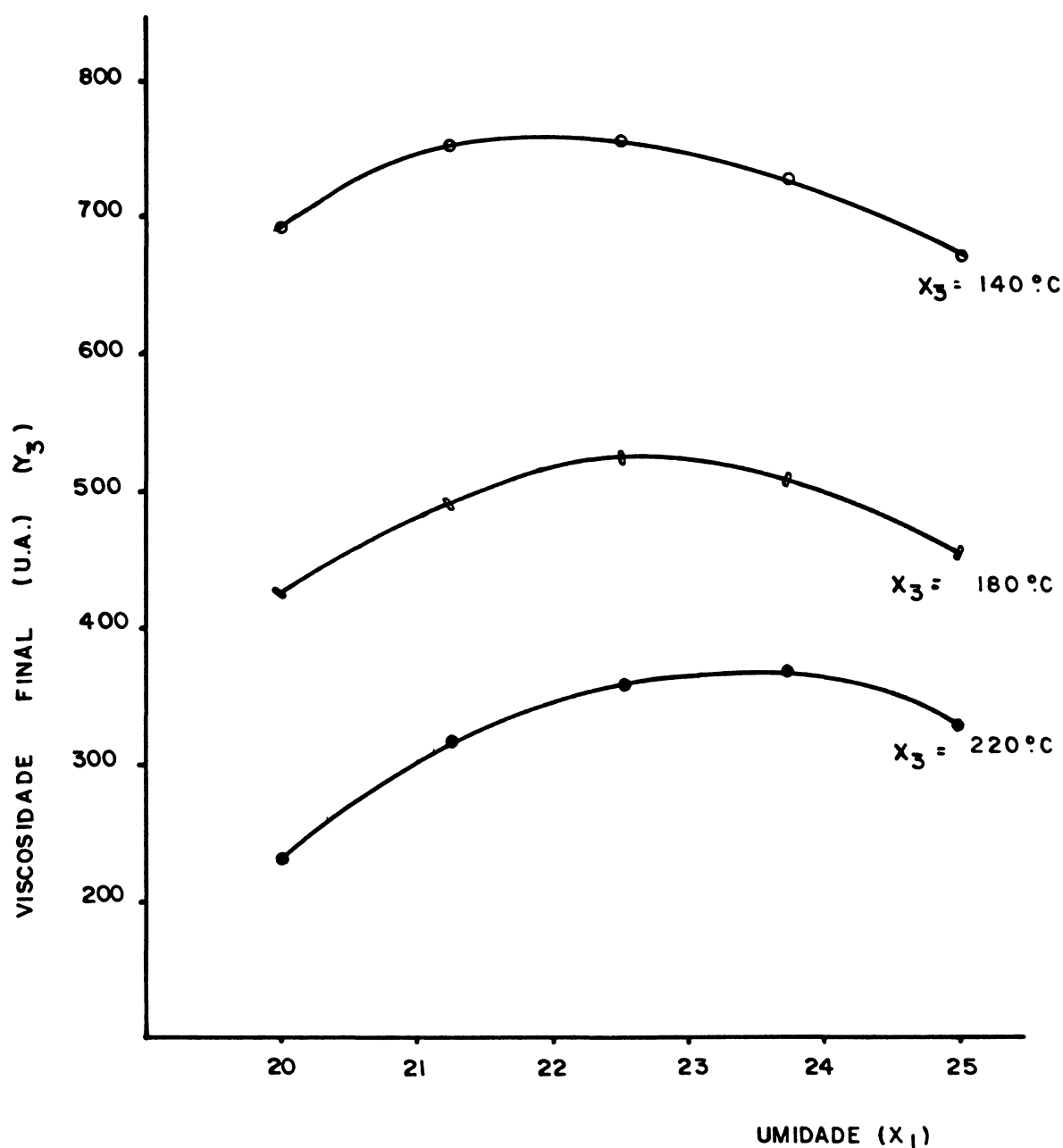


FIGURA 14. EFEITO DA UMIDADE NA VISCOSIDADE FINAL DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO (y_3), EM TRÊS TEMPERATURAS. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



Para OWUSU-ANSAH *et alii*¹¹³, que estudaram o efeito das mesmas variáveis na extrusão do amido de milho, a variável que obteve maior porcentagem de contribuição para R^2 foi a umidade (61,84%) seguida da temperatura (13,23%) e da velocidade da rosca (1,04%).

4.2.4 ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA - IAA (y_4)

O índice de absorção de água (IAA) está diretamente relacionado com o grau de gelatinização de um amido. O produto cru praticamente não apresenta absorção de água a frio, enquanto que um amido pré-gelatinizado apresenta valores relativamente altos, dependendo do grau de "severidade" de processamento a que foi submetido. Em se falando do processo de extrusão, os valores para este parâmetro são relativamente altos se as condições de extrusão forem brandas; se forem "severas", os valores sofrerão um decréscimo, em virtude da maior degradação macromolecular do amido⁸⁴.

A análise de variância para o IAA (y_4), em função dos dados experimentais, aparece no Quadro 14. O modelo matemático preditivo é satisfatório, o que é dado pelo coeficiente de correlação (R^2) alto ($p = 0,9286$) e pela não significância da falta de ajustamento do resíduo. A regressão total é significativa ao nível de 5% ($p = 0,0211$).

Ainda pela análise de variância, duas variáveis estudadas tem grande relevância para a resposta IAA: a temperatura ($p = 0,0127$) e a umidade ($p = 0,0152$), sendo o diâmetro da matriz (x_2) menos relevante, dados esses que confirmam os

QUADRO 14. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_4 - ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA)

$$\hat{y}_4 = 7,36 + 1,033x_1 + 0,050x_2 - 0,971x_3 - 0,608x_1^2 + 0,1787x_2^2 + 1,261x_3^2 - 0,685x_1x_2 + 1,357x_1x_3 + 0,12x_2x_3$$

Média das respostas: 7,80

Erro padrão: 0,7141

R^2 : 0,9286

Coefficiente de variação: 0,0915

Regressão	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	3	16,115	0,4507	10,53	0,0134
Quadrática	3	7,788	0,2178	5,09	0,0558
Interação	3	9,305	0,2602	6,08	0,0402
Regressão	9	33,210	0,9287	7,23	0,0211

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	2,24	0,7488	4,93	0,1733
Erro puro	2	0,30	0,1519		
Total	5	2,55	0,5100		

Fatores	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	19,16	4,7913	9,39	0,0152
x_2	4	2,07	0,5181	1,02	0,4794
x_3	4	20,84	5,2122	10,22	0,0127

resultados obtidos para as outras respostas estudadas, exceção feita apenas para a umidade obteve uma importância menor nas respostas anteriores. O Quadro 15 mostra a relevância das duas variáveis citadas. Além disso, outra diferença apresentada no mesmo quadro, em relação às respostas já estudadas (viscosidade inicial, viscosidade a 95°C, viscosidade final) é a relevância das funções quadráticas e de interação, que, somadas, ultrapassam a porcentagem de contribuição sobre R^2 dos termos lineares. Esses resultados demonstram o grau de complexidade dos fenômenos que ocorrem durante o processo de extrusão do amido.

QUADRO 15. SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO NO ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

Variáveis (1) independentes	Significância (p)	Porcentagem de contribuição para R^2 (2)
lineares (x_1, x_2, x_3)	0,0134	48,52
		$x_1 = 45,54$
		$x_2 = 4,93$
		$x_3 = 49,53$
quadráticas (x_1^2, x_2^2, x_3^2)	0,0558	23,45
interação (x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3)	0,0402	28,02

(1) x_1 = umidade; x_2 = diâmetro da matriz; x_3 = temperatura

(2) % R^2 = soma dos quadrados do fator x 100/soma total dos quadrados

As curvas de nível da superfície de resposta para a variável índice de absorção de água estão mostradas na Figura 15.

A solução é dada por um ponto de sela, cujo ponto estacionário tem o valor de 7,595 g de gel/g matéria seca. Este valor é obtido dentro da região experimental, nas seguintes condições de processamento:

x_1 , umidade: 23,72%

x_2 , diâmetro da matriz: 4,78 mm

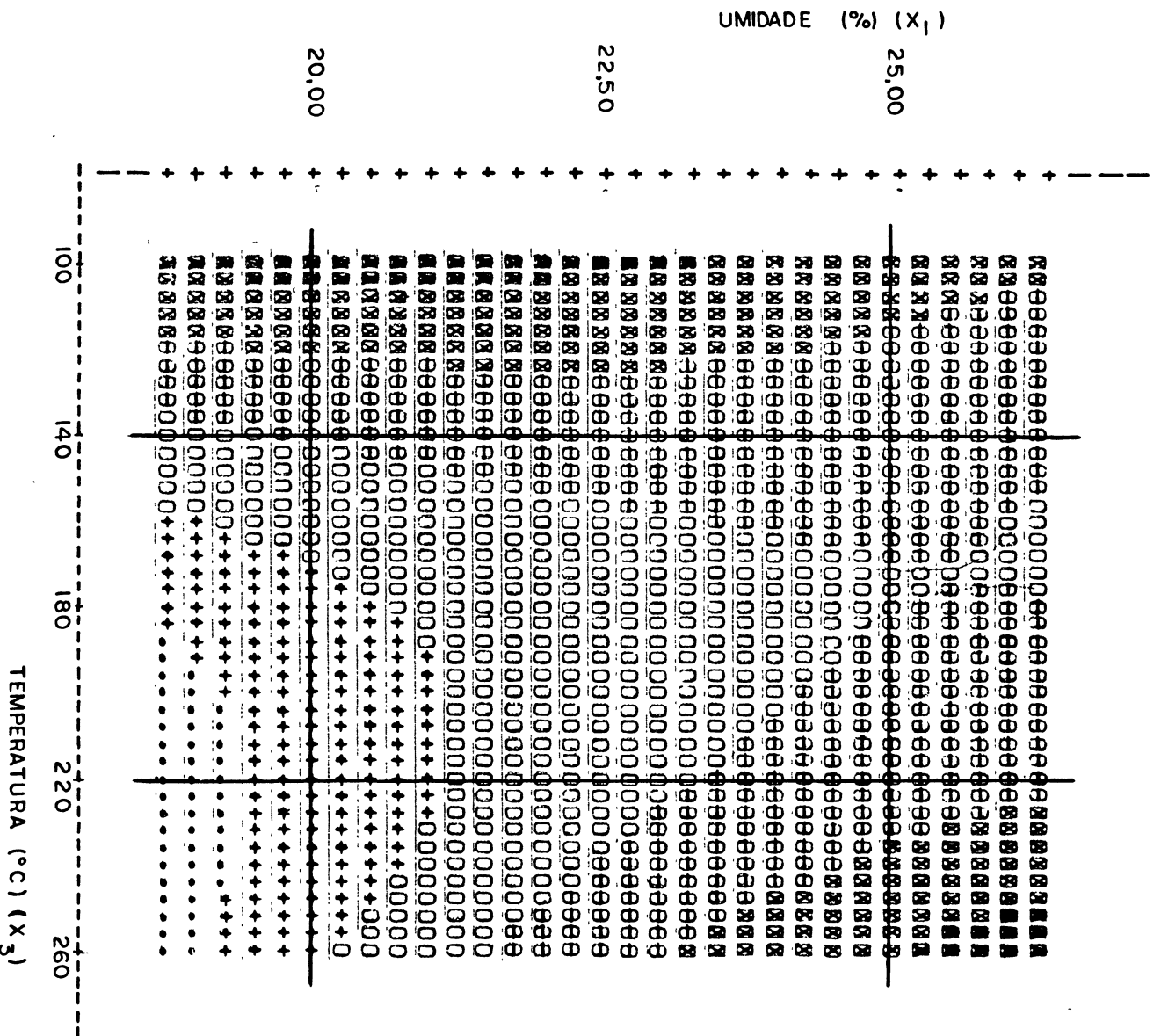
x_3 , temperatura: 183,21°C

No diagrama da Figura 15, dentro da região experimental, os menores valores de IAA aparecem com temperaturas entre 180°C e 220°C e baixos teores de umidade (20% a 21%). Índices de absorção de água com os mesmos valores podem ser obtidos em diferentes condições de processamento. Por exemplo: umidade de 21%, temperatura de 140°C, ou umidade de 25% e temperatura de 220°C. Parece haver uma queda do IAA com temperaturas intermediárias, sendo que os dois pontos extremos apresentam valores relativamente mais altos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para viscosidade a frio apresentados na Figura 8 e sugerem uma maior degradação do amido com temperaturas intermediárias.

Altos valores de IAA podem ser obtidos mantendo-se a temperatura em 140°C. A umidade pode variar na região experimental, sem prejuízo dos valores. Se a temperatura fixada em 180°C (intermediária), a umidade deverá ser maior do que 21,25%, e ainda assim, os valores de IAA serão baixos. As mesmas respostas são obtidas quando a temperatura (220°C) é alta e a umidade, superior a 21,25%.

FIGURA 15. CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (y_4): EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA

MATRIZ: 3 mm



Simbolo	Valores de y
.....	1,604138
++++++	3,006943
000000	5,812553
888888	8,618162
XXXXXXXX	11,423772
XXXXXXXX	14,229382
XXXXXXXX	15,632187

O efeito da temperatura sobre o IAA é mostrado na Figura 16, em diferentes níveis de umidade. Um aumento na temperatura causa uma diminuição do IAA na curva correspondente a 20%. Nas correspondentes a 22,5% e 25%, nota-se um decréscimo até aproximadamente 180°C, e novamente um incremento a partir daí. Este comportamento leva a hipótese de que, com baixos teores de umidade (< 21%) temos uma maior degradação do amido ao aumentar-se a temperatura. Conforme o teor de umidade vai aumentando, este efeito é invertido, a partir da temperatura intermediária.

A Figura 17 mostra o efeito da umidade da matéria-prima sobre o IAA, em três níveis de temperatura. Nota-se que a umidade tem menos interferência quando se fixa a temperatura em 140°C. A curva referente à temperatura de 220°C tem o maior ângulo de inclinação, mostrando que a interferência da umidade aumenta quando se aumenta esta variável. Os resultados sugerem que, a uma baixa temperatura de extrusão os grânulos de amido são cozidos igualmente em qualquer teor de umidade, sem sofrerem danos excessivos, e que, em função disso não haja interferência significativa desta variável. A temperaturas de extrusão de 180°C e 220°C o efeito da umidade é significativo, pois com níveis baixos desta variável, os grânulos sofrem altas tensões de cisalhamento, com seu conseqüente rompimento e queda nos valores de IAA. Regra geral, pode-se dizer que, ao elevar-se a umidade, aumentam os valores de IAA, o que está em conformidade com os resultados obtidos para os parâmetros de viscosidade já discutidos, onde o efeito da água como lubrificante no processo de extrusão do amido, impedindo a degradação do grânulo fica amplamente demonstrado.

FIGURA 16. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O IAA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS DIFERENTES NÍVEIS DE UMI-
DADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm

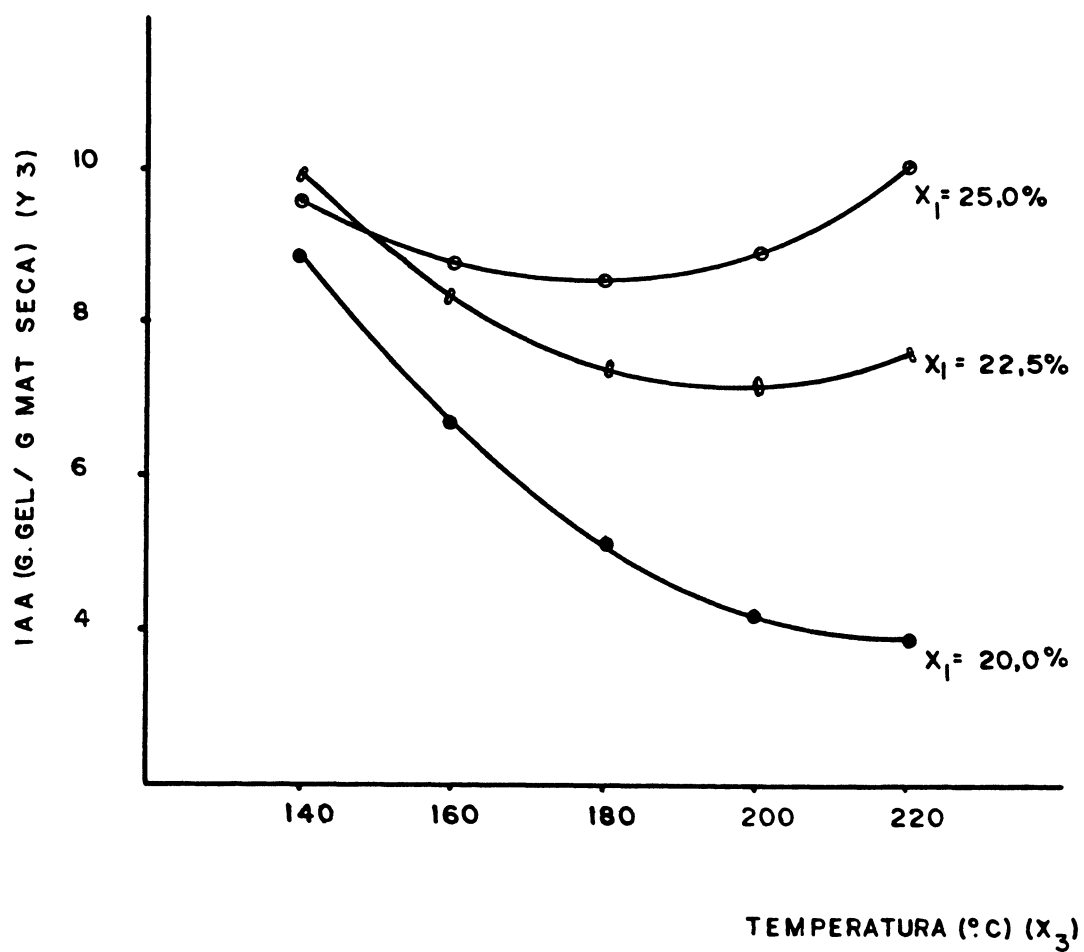
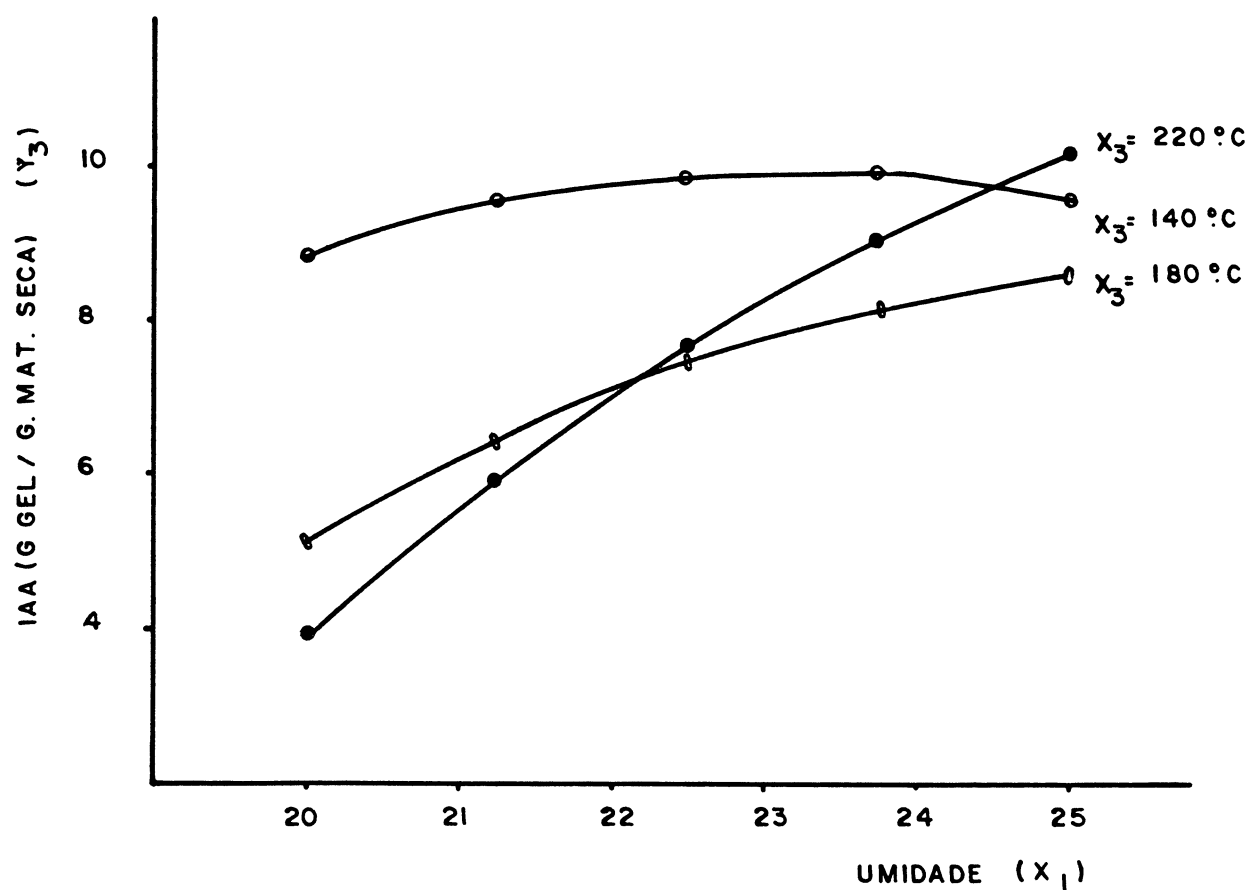


FIGURA 17. EFEITO DA UMIDADE SOBRE O IAA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS NÍVEIS DE TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



Esses resultados estão de acordo com os obtidos por GOMEZ & AGUILERA⁵⁴, que estudando a influência da umidade nas propriedades funcionais do amido de milho extrusado, concluíram que, pelo decréscimo da umidade da matéria-prima, houve um decréscimo do IAA, devido à destruição das ligações intermoleculares.

DAVIDSON *et alii*²⁷, entretanto, extrusando amido de trigo obtiveram valores altos de IAA em duas condições diferentes: 121°C, 50 rpm e 25% de umidade e 177°C, 100 rpm e 20% umidade. Neste caso, a menor velocidade de rotação do parafuso determinou maior tempo de residência, e maior degradação do grânulo, compensada pela relativamente baixa temperatura e alto teor de umidade da matéria-prima.

Para MERCIER & FEILLET⁹⁶, que estudaram o efeito da temperatura, umidade e teor de amilose de vários amidos, inclusive o de milho, nas propriedades funcionais do amido extrusado, o IAA aumentou com a temperatura até 180°C. A partir desse nível, começou a diminuir. Neste trabalho, foi utilizado um extrusor Creusot-Loire, de rosca dupla, que pode explicar a diferença dos resultados com os obtidos no presente trabalho.

GROSSMANN⁵⁹ também constatou um aumento do IAA com a temperatura e a umidade, embora, neste caso, dentre quatro variáveis estudadas, a mais relevante para este parâmetro, tenha sido a velocidade do parafuso. A variável diâmetro da matriz não se mostrou significativa, o que está de acordo com os resultados deste trabalho.

O índice de absorção de água, somado às demais características do amido de milho extrusado, é de muita importância

em formulações de alimentos. Como um dos objetivos do presente trabalho é o de obter um produto com características de baixo grau de gelatinização, e conseqüentemente, alto IAA, a partir do modelo matemático obtem-se as seguintes condições de processo:

x_1 , umidade: 22,0% a 25%

x_2 , matriz: 3 mm

x_3 , temperatura: 140°C ou 220°C

4.2.5 ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA - ISA (y_5)

O índice de solubilidade em água (ISA) reflete a "severidade" do processo de extrusão, aplicado sobre o amido. A gelatinização do amido por extrusão acarreta a uma destruição da estrutura dos polímeros, permitindo a sua liberação, e conseqüentemente o seu ISA aumenta em relação ao amido cru⁵⁴. Este parâmetro geralmente é diretamente proporcional à temperatura de extrusão, e seus valores são menores com o aumento do teor de umidade da matéria-prima antes da extrusão^{96,97,106}.

A análise de variância para o ISA (y_5), apresentada no Quadro 16, mostra que a regressão total é significativa ao nível de 10% ($p = 0,0674$). O modelo matemático preditivo gerado a partir dos dados experimentais explica 88,06% da variabilidade das respostas. O coeficiente de correlação relativamente baixo obtido já era esperado, em função

QUADRO 16. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_5 - ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (%)

$$\hat{Y}_5 = 48,53 - 6,255x_1 - 1,045x_2 + 7,945x_3 + 3,81x_1^2 - 3,55x_2^2 - 7,887x_3^2 + 1,952x_1x_2 - 5,697x_1x_3 + 0,1675x_2x_3$$

Média das respostas: 44,472

Erro puro: 5,969

R^2 : 0,8806

Coefficiente de variação: 0,1342

Regressão	GL	SQ	R^2	F	P
Linear	3	826,72	0,5540	7,73	0,0252
Quadrática	3	342,11	0,2293	3,20	0,1214
Interação	3	145,20	0,0973	1,36	0,3558
Regressão	9	1314,03	0,8806	4,10	0,0674

Resíduo	GL	SQ	QM	F	P
Falta de ajuste	3	168,64	56,2148	11,823	0,0790
Erro puro	2	9,50	4,7545		
Total	5	178,15	35,6307		

Fator	GL	SQ	QM	F	P
x_1	4	511,91	127,97	3,59	0,0967
x_2	4	70,68	17,67	0,50	0,7417
x_3	4	864,62	216,15	6,07	0,0371

das dificuldades da metodologia de análise para o ISA: a separação das fases obtidas após a centrifugação do material não apresenta o grau de precisão desejável.

Os termos mais importantes são os lineares ($p = 0,0252$), o que possibilitaria a eliminação dos demais, não significantes, visando aumentar o coeficiente de correlação R^2 . Entretanto, seria aumentada, também, a falta de ajustamento do resíduo.

Ainda pela análise de variância, a temperatura (x_3) é o fator mais importante ($p = 0,0371$), seguido pela umidade ($p = 0,0967$). O diâmetro da matriz também não é fator relevante para o índice de solubilidade em água. GROSSMANN⁵⁹, extrusando amido de mandioca, com as variáveis velocidade do parafuso, temperatura, umidade e diâmetro da matriz, numa faixa mais ampla do que a estudada no presente trabalho, verificou que a fração linear da equação era a mais importante, e dentre elas, apenas o teor de umidade e a temperatura revelaram-se significantes, resultados esses similares aos do presente trabalho.

A solução é representada, a exemplo das demais variáveis - resposta estudadas até aqui, por um ponto de sela, com um ponto estacionário de máxima dentro da região experimental, cujo valor é de 46,28%. As condições operacionais indicadas para atingir-se tal valor são as seguintes:

x_1 , umidade: 24,80%

x_2 , diâmetro da matriz: 4,10 mm

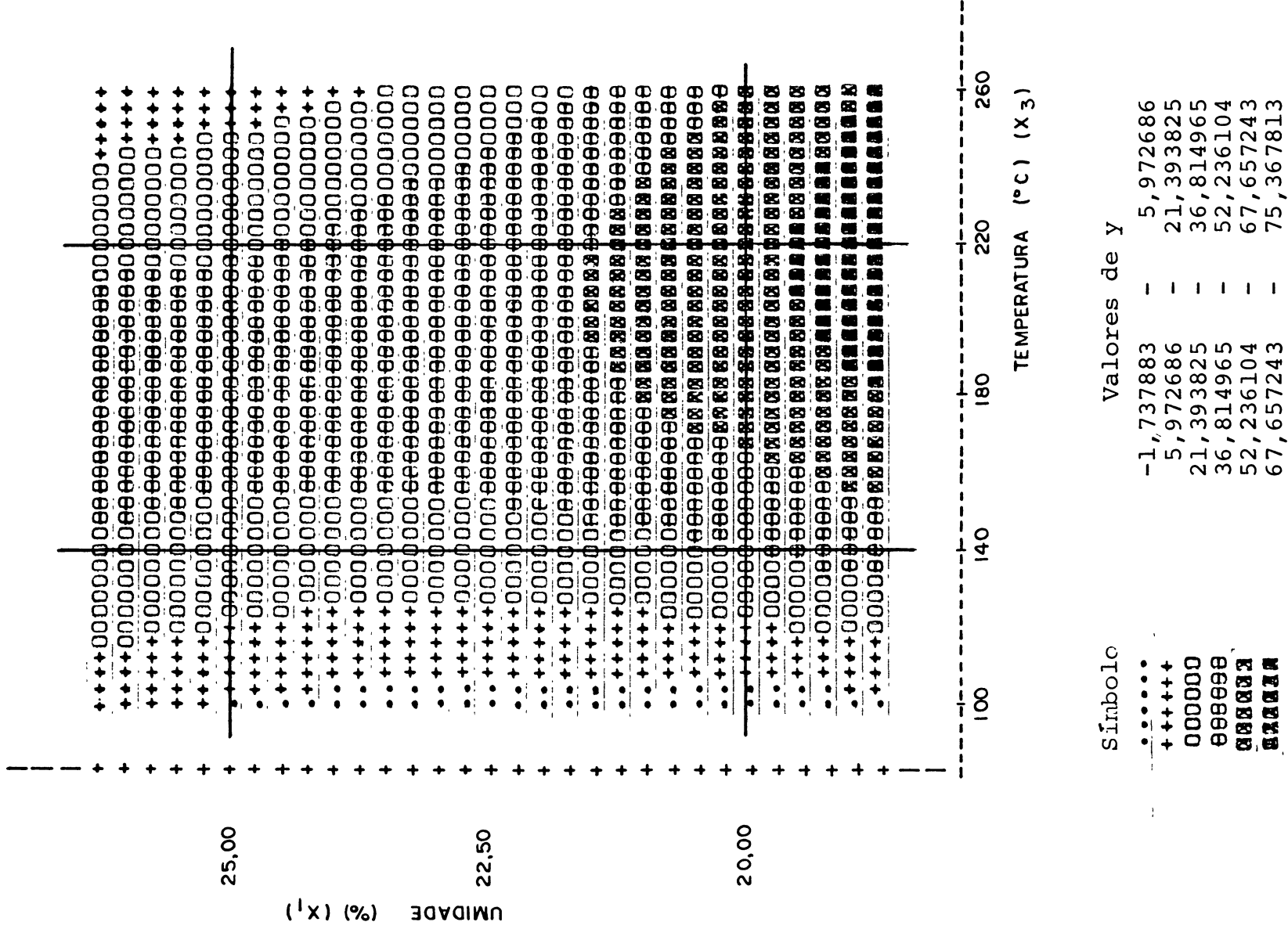
x_3 , temperatura: 186,5°C

A Figura 18 apresenta as curvas de nível da superfície de resposta para o índice de solubilidade em água, quando o diâmetro da matriz está fixado ao menor nível (3 mm), uma vez que esta variável não foi relevante. Observa-se uma região de valores máximos fora da região experimental, gerada pelo efeito combinado do aumento da temperatura com baixos valores de umidade. Estabelecendo-se a temperatura em 140°C, praticamente não há interferência da umidade, e à medida em que se aumenta a temperatura, há um aumento do ISA, especialmente com teores de umidade abaixo de 21,5%.

Comparando-se os resultados ao índice de solubilidade em água com os obtidos para o índice de absorção de água, observa-se que há coerência entre eles: os menores valores de IAA são gerados a partir de altas temperaturas e baixos valores de umidade. Nestas mesmas condições, como se pode observar na Figura 18, os valores de ISA são os mais elevados.

Segundo OLKKU *et alii*¹⁰⁶, dois mecanismos de mudanças nas propriedades físicas de materiais amiláceos ocorrem durante o processo de extrusão, e que podem explicar os resultados obtidos neste trabalho: em condições brandas há, inicialmente, a desintegração do agregado original (grânulos) do amido, com a formação de novas estruturas agregadas. Este seria o primeiro mecanismo e é caracterizado por um aumento do IAA e também no índice de solubilidade do amido. A partir de determinadas condições de extrusão consideradas "severas", começa a haver uma degradação excessiva dos grânulos de amido, com conseqüente perda da habilidade de reagregação. Isto leva a uma redução nos valores de IAA e aumento significativo dos valores de ISA, quando o amido é colocado em água. Ainda segundo os mesmos

FIGURA 18. CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (Y_5); EFEITO COMBINADO DA UMIDADE E DA TEMPERATURA. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm



autores, para materiais amiláceos extrusados a 30% de umidade, há uma mudança do mecanismo predominante a partir de uma temperatura de extrusão de 170°C.

As Figuras 19 e 20 mostram mais claramente os efeitos da umidade e da temperatura sobre o índice de solubilidade do amido extrusado. Observa-se, especialmente na Figura 19 que a uma temperatura de extrusão de 180°C e teor de umidade de 25%, os valores de ISA são superiores aos obtidos a uma temperatura mais elevada. Esses resultados dão maior respaldo à hipótese de que, a 180°C pode estar ocorrendo uma maior degradação dos grânulos de amido, fato este que foi verificado antes, para alguns parâmetros já discutidos - viscosidade inicial (Figuras 7) e índice de absorção de água (Figuras 16 e 17).

Ainda analisando-se a Figura 19, conclui-se que a umidade pouco interfere nos valores de ISA quando a temperatura está no nível mínimo (140°C), especialmente a partir de 22,5% de umidade. Entretanto, observando-se as curvas correspondentes às temperaturas de extrusão de 180°C e 220°C, nota-se um efeito significativo do teor de umidade da matéria-prima, que pode ser explicado pelo efeito lubrificante da água durante o processo de extrusão de materiais amiláceos, conforme também já foi discutido para outras variáveis-resposta analisadas.

O aumento do índice de solubilidade em água com a "severidade" das condições de extrusão foi demonstrado amplamente por outros pesquisadores^{54,59,89,96,97,106,113,114}.

FIGURA 19. EFEITO DA UMIDADE SOBRE O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM TRÊS NÍVEIS DE UMIDADE. DIÂMETRO DA MATRIZ: 3 mm

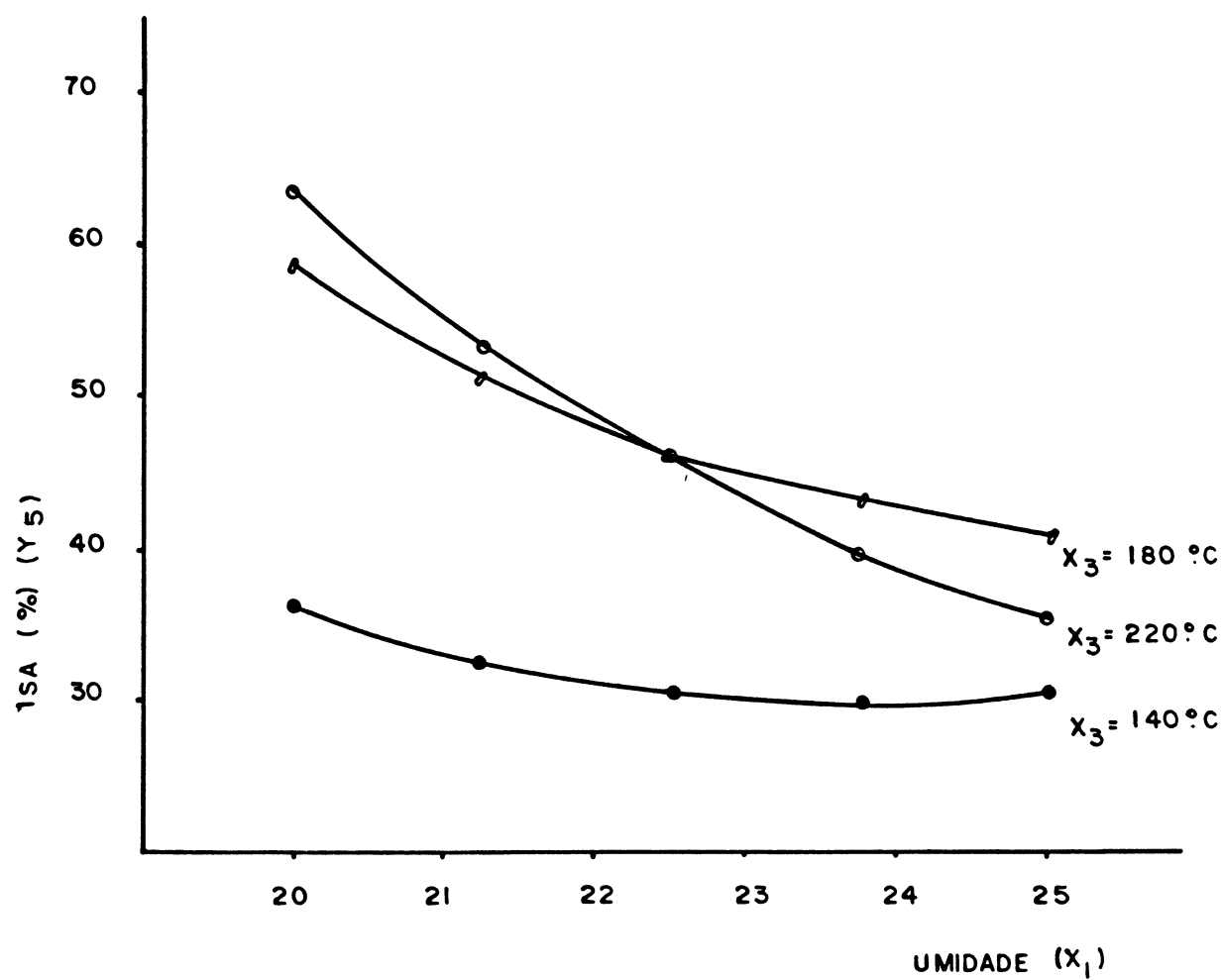
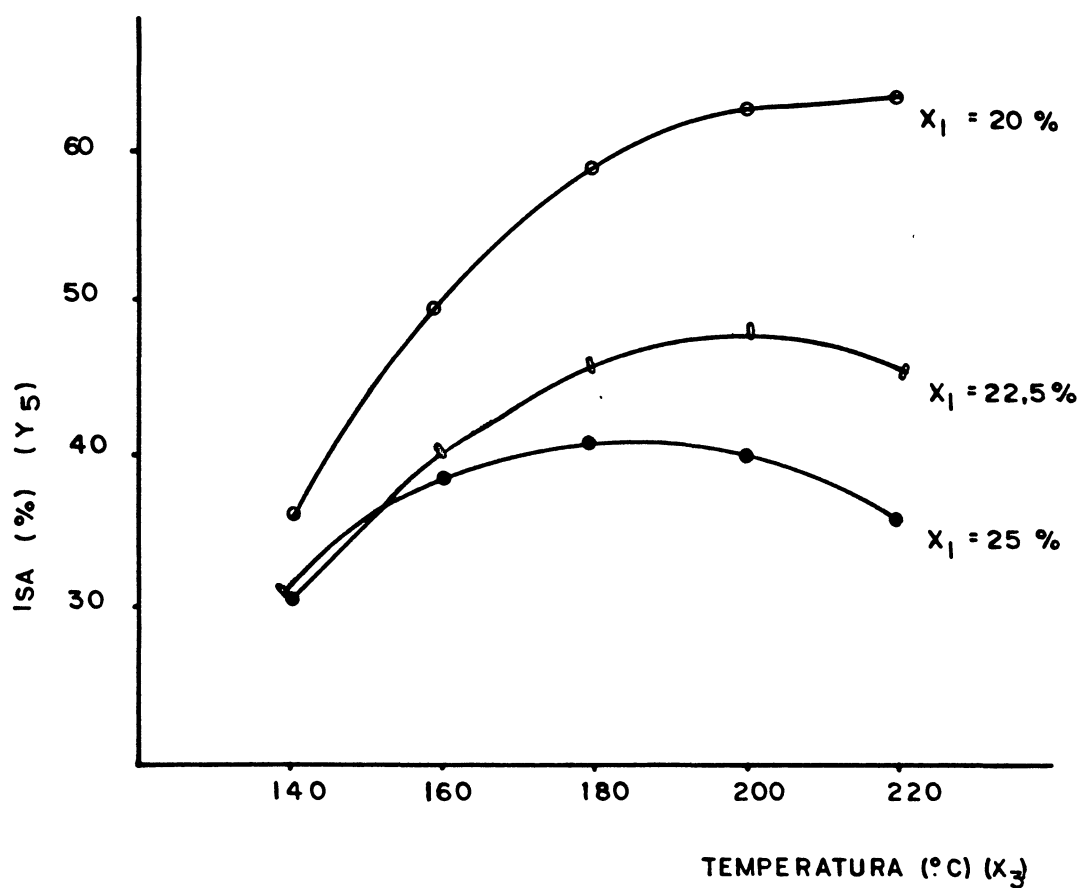


FIGURA 20. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM DIFERENTES NÍVEIS DE UMIDADE E DIÂMETRO DA MATRIZ :
3 mm



O índice de solubilidade em água, juntamente com as demais propriedades funcionais do amido de milho extrusado, é fator importante na avaliação de um produto destinado à formulação de alimentos. Como o objetivo do trabalho foi a obtenção de um amido com altos teores de IAA, e, conseqüentemente, baixos valores de ISA, as melhores condições de processamento indicadas são temperatura de 140°C e umidade maior ou igual a 22,5%.

4.2.6 DENSIDADE APARENTE (y_6)

Dentre as propriedades físicas do amido de milho extrusado, a densidade aparente (g/cm^3) está diretamente relacionada com a grande expansão do produto e com a resistência à quebra do amido extrusado.

A umidade da matéria-prima e a temperatura de extrusão tem grande influência no grau de expansão e na resistência à quebra, e conseqüentemente, na densidade aparente do amido de milho extrusado. Com a diminuição da umidade a elevação da temperatura, há um aumento do grau de expansão, até um máximo, a partir do qual pode ocorrer o colapso da estrutura física do sistema, em maior ou menor grau, com diminuição da expansão do produto^{44,112}. É provável que a densidade aparente tenda a diminuir com o aumento da severidade do processo de extrusão.

A análise de variância para esta resposta está mostrada no Quadro 17. A regressão é estatisticamente significativa ao nível de 5% ($p = 0,0146$), e o modelo matemático preditivo,

QUADRO 17. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_6 - DENSIDADE APARENTE (g/cm³)

$$\hat{y}_6 = 0,675 - 0,0103x_1 - 0,0065x_2 - 0,1451x_3 + 0,0036x_1^2 + 0,0143x_2^2 - 0,0898x_3^2 + 0,0235x_1x_2 + 0,00225x_1x_3 - 0,046x_2x_3$$

Média das respostas: 0,636

Erro padrão: 0,0524

R²: 0,9391

Coefficiente de variação: 0,0823

Regressão	GL	SQ	R ²	F	p
Linear	3	0,1696	0,7510	20,56	0,0031
Quadrática	3	0,0318	0,1408	3,85	0,0903
Interação	3	0,0106	0,0473	1,30	0,3723
Regressão	9	0,2121	0,9391	8,57	0,0146

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	0,0121	0,0040	4,905	0,1740
Erro puro	2	0,0016	0,0008		
Total	5	0,0137	0,0027		

Fator	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	0,0031	0,0007	0,29	0,8760
x_2	4	0,0110	0,0029	1,07	0,4588
x_3	4	0,2060	0,0516	18,79	0,0032

elaborado a partir dos dados experimentais, explica 93,91% da variabilidade da resposta. A adequabilidade do modelo é dada, também, pela não significância da falta de ajustamento do resíduo (ao nível de 5%). Observa-se, ainda, que as relações entre as variáveis são praticamente lineares ($p = 0,031$), e que dentre elas, a temperatura é a mais significativa ($p = 0,0032$). A umidade e o diâmetro da matriz não são significativas, sendo a umidade de menor importância do que esta última. O Quadro 18 mostra a porcentagem de contribuição e a significância das variáveis estudadas na densidade aparente do amido de milho extrusado.

QUADRO 18. SIGNIFICÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS DA EXTRUSÃO PARA A DENSIDADE APARENTE DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

Variáveis (1) independentes	Significância (p)	Porcentagem de contribuição para R^2 (2)
		$x_1 = 1,40$
lineares (x_1, x_2, x_3)	0,0031	79,96% $x_2 = 4,99$
		$x_3 = 93,59$
quadráticas (x_1^2, x_2^2, x_3^2)	0,0903	14,99%
interação (x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3)	1,30	5,04%

(1) x_1 = umidade; x_2 = diâmetro da matriz; x_3 = temperatura

(2) % R^2 = soma dos quadrados do fator x 100/soma total dos quadrados

A Figura 21 apresenta as superfícies de resposta correspondentes ao modelo gerado pela análise de variância, que estabeleceu a variação da densidade aparente em função da temperatura de extrusão e do diâmetro da matriz. O teor de umidade, por ser pouco relevante, foi fixado no nível mínimo. A densidade aparente é máxima num intervalo de temperatura de 140°C a 180°C , e diminui com o aumento da temperatura a partir deste valor.

A diminuição da densidade com o aumento da temperatura pode ser observada na Figura 22 e está de acordo com os resultados obtidos para as demais variáveis, resultados esses que sugerem o maior cozimento do amido pelo aumento da temperatura, dentro da faixa estudada, considerando-se que o produto extrusado torna-se mais expandido, e portanto mais leve, a medida que aumenta o seu grau de cozimento. Ainda comparando os resultados da densidade aparente com os demais, verifica-se, que, nos casos anteriores, a segunda variável mais importante foi sempre o teor de umidade, e para a densidade aparente, eliminando-se a temperatura, aparece o diâmetro da matriz como mais importante.

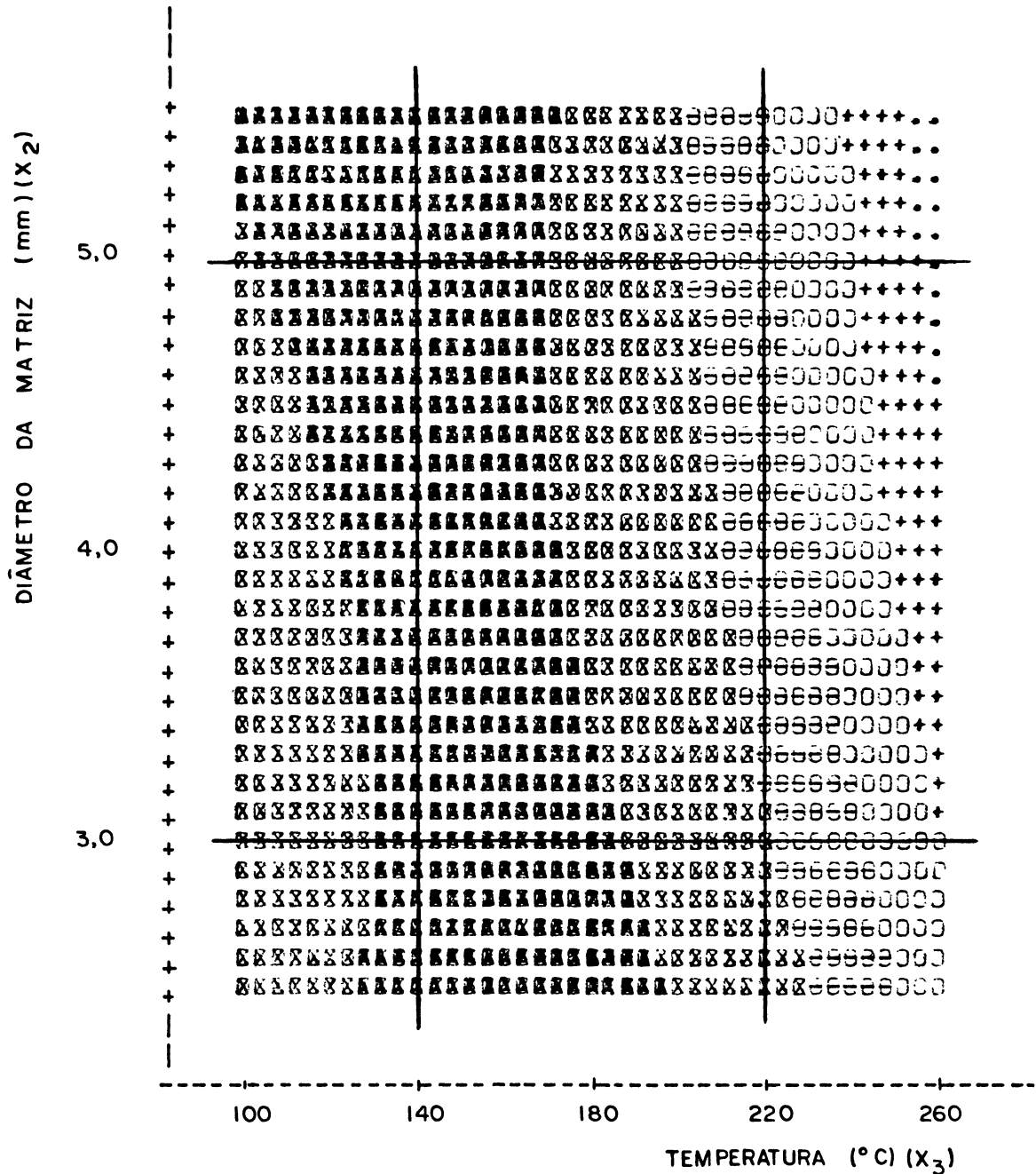
A solução, dada pela análise de variância, é também representada por um ponto de sela, com um ponto estacionário de máximo fora da área experimental, cujo valor é de $0,798 \text{ g/cm}^3$, atingido pelas seguintes condições experimentais:

x_1 , umidade: 9,55%

x_2 , diâmetro da matriz: 6,18 mm

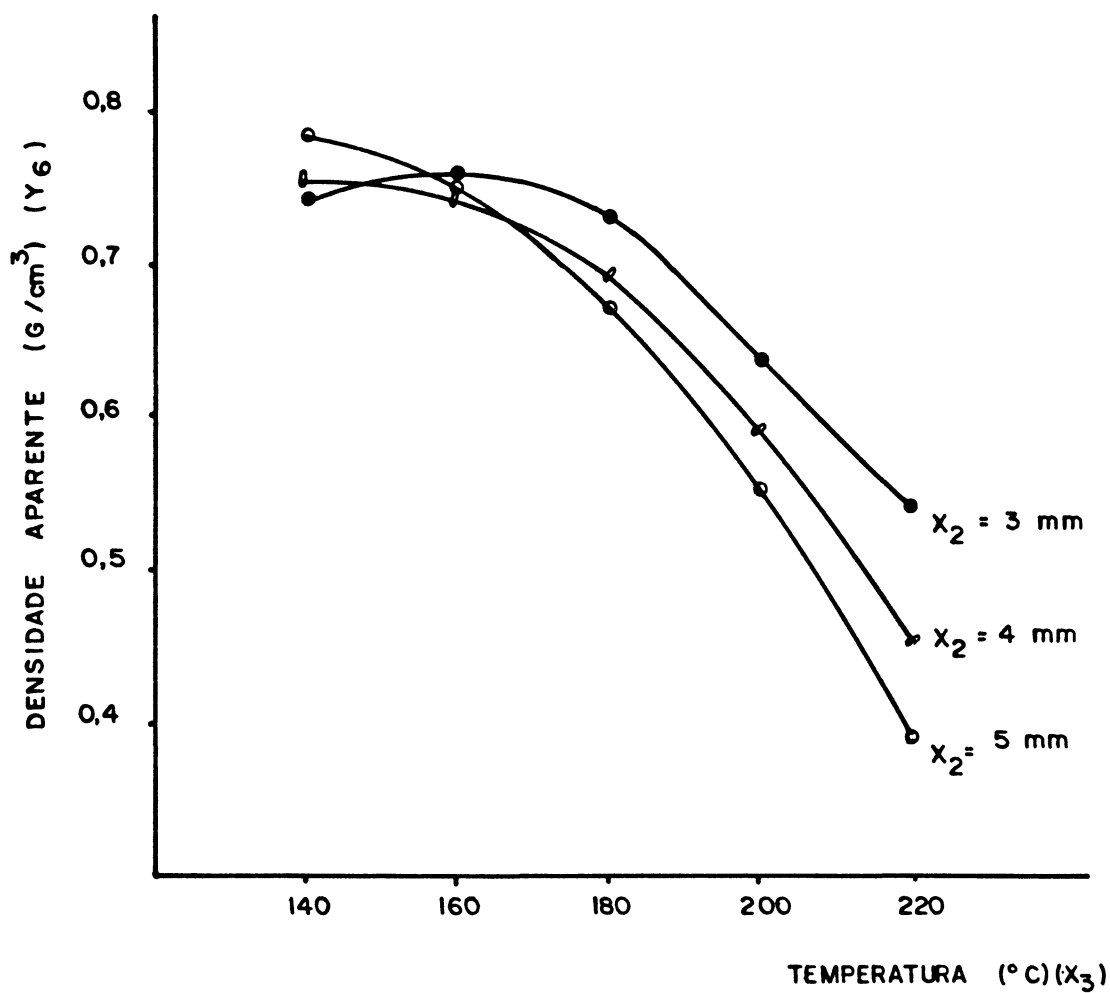
x_3 , temperatura: $123,2^{\circ}\text{C}$

FIGURA 21. CURVAS DE NÍVEL DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A DENSIDADE APARENTE (y_6): EFEITO COMBINADO DA TEMPERATURA E DO DIÂMETRO DA MATRIZ. UMIDADE: 20%



Símbolo	Valores de y
.....	-0,1159062 - -0,0236582
+++++	-0,0236582 - 0,1608378
OJCCOO	0,1608378 - 0,3453338
666666	0,3453338 - 0,5298298
888888	0,5298298 - 0,7143258
888888	0,7143258 - 0,8065737

FIGURA 22. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DENSIDADE APARENTE (γ_6) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM DIFERENTES DIÂMETROS DA MATRIZ E UMIDADE DE 20%



O efeito conjunto do diâmetro da matriz e da temperatura também pode ser observado na Figura 22. Há uma diminuição gradativa da densidade aparente com o aumento do diâmetro da matriz, e este efeito é mais pronunciado conforme aumenta a temperatura.

A densidade aparente do amido de milho extrusado não é geralmente considerada um parâmetro determinante na formulação de alimentos. Entretanto, no decorrer dos experimentos, notou-se que, quanto menor a densidade do amido, mais difícil a sua dispersão em água, pela formação imediata de grumos, que tornam a suspensão heterogênea.

4.2.7 GRAU DE EXPANSÃO (y_7)

A estrutura de um produto extrusado depende, em grande parte, da gelatinização do amido e subsequente expansão do vapor de água originada pela brusca descompressão, imediatamente após a saída do material pela matriz⁸⁴.

As variáveis mais importantes para o grau de expansão são a temperatura, o teor de umidade da matéria-prima e a geometria da matriz, de acordo com estudo realizado por DONOVAN & PAPE³⁴. MERCIER & FEILLET⁸⁶ concluíram que a expansão da farinha de milho aumenta com o aumento da temperatura, até atingir um valor máximo entre 180°C e 200°C, quando começa a decrescer. A estrutura física configurada pelo vapor "flasheado" é incapaz de manter sua integridade. O efeito final seria um colapso parcial da estrutura das paredes do extrusado, que resultaria em um grau de expansão reduzido⁴⁴.

A análise de variância para o grau de expansão no Quadro 19 mostra que o modelo preditivo elaborado para esta resposta a partir dos dados experimentais é estatisticamente significativa ao nível de 1% ($p = 0,0058$) e explica 95,86% da variação das respostas. Entretanto, apresenta uma falta de ajuste do resíduo significativa ao nível de 5%, o que o torna viável apenas no sentido de verificação da tendência da resposta, devendo, portanto, ser usado com cautela.

A variável temperatura é a mais importante ($p = 0,0064$) para o grau de expansão do produto. Eliminando-se esta variável, aparece como mais relevante o diâmetro da matriz (x_2). Ambas atuam no amido, durante a extrusão, diminuindo o seu grau de expansão, conforme pode ser observado nas Figuras 23 e 24. Considerando-se que o grau de expansão decresce a partir de uma determinada condição de extrusão, as curvas da Figura 23 sugerem que a uma temperatura de 140°C ainda não ocorreu fragilização da estrutura das paredes.

A diminuição dos valores de expansão do produto extrusado (Figura 24) pelo aumento do diâmetro da matriz pode estar associado à menor restrição imprimida ao escoamento, com conseqüente queda na pressão interna de operação, reduzindo a intensidade do "flash" na descarga para a atmosfera. A 220°C de temperatura de extrusão esta contribuição mostra-se mais significativa do que à temperaturas inferiores.

Para o amido de mandioca, GROSSMANN⁵⁹ verificou que as variáveis mais significantes foram o diâmetro da matriz, umidade e função quadrática da temperatura, e que a expansão aumenta com a diminuição do diâmetro da matriz, e atribuiu

QUADRO 19. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_7 - GRAU DE EXPANSÃO

$$\hat{y}_7 = 2,263 - 0,116x_1 - 0,413x_2 - 0,385x_3 - 0,1529x_1^2 + 0,087x_2^2 - 0,28x_3^2 - 0,0975x_1x_2 - 0,025x_1x_3 - 0,095x_2x_3$$

Média das respostas: 2,078

Erro-padrão : 0,1647

R^2 : 0,9586

Coefficiente de variação: 0,0792

Regressão	GL	SQ	R^2	F	p
Linear	3	2,663	0,8115	32,71	0,001
Quadrática	3	0,406	0,1238	4,99	0,0578
Interação	3	0,076	0,0233	0,94	0,4867
Regressão	9	3,146	0,9587	12,88	0,0058

Resíduo	GL	SQ	QM	F	p
Falta de ajuste	3	0,1340	0,0446	53,610	0,0184
Erro puro	2	0,0016	0,0008		
Total	5	0,135	0,0271		

Fator	GL	SQ	QM	F	p
x_1	4	0,235	0,058	2,16	0,2096
x_2	4	1,471	0,367	13,56	0,0068
x_3	4	1,514	0,370	13,95	0,0064

FIGURA 23. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O GRAU DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM DIFERENTES DIÂMETROS DA MATRIZ E UMIDADE DE 20%

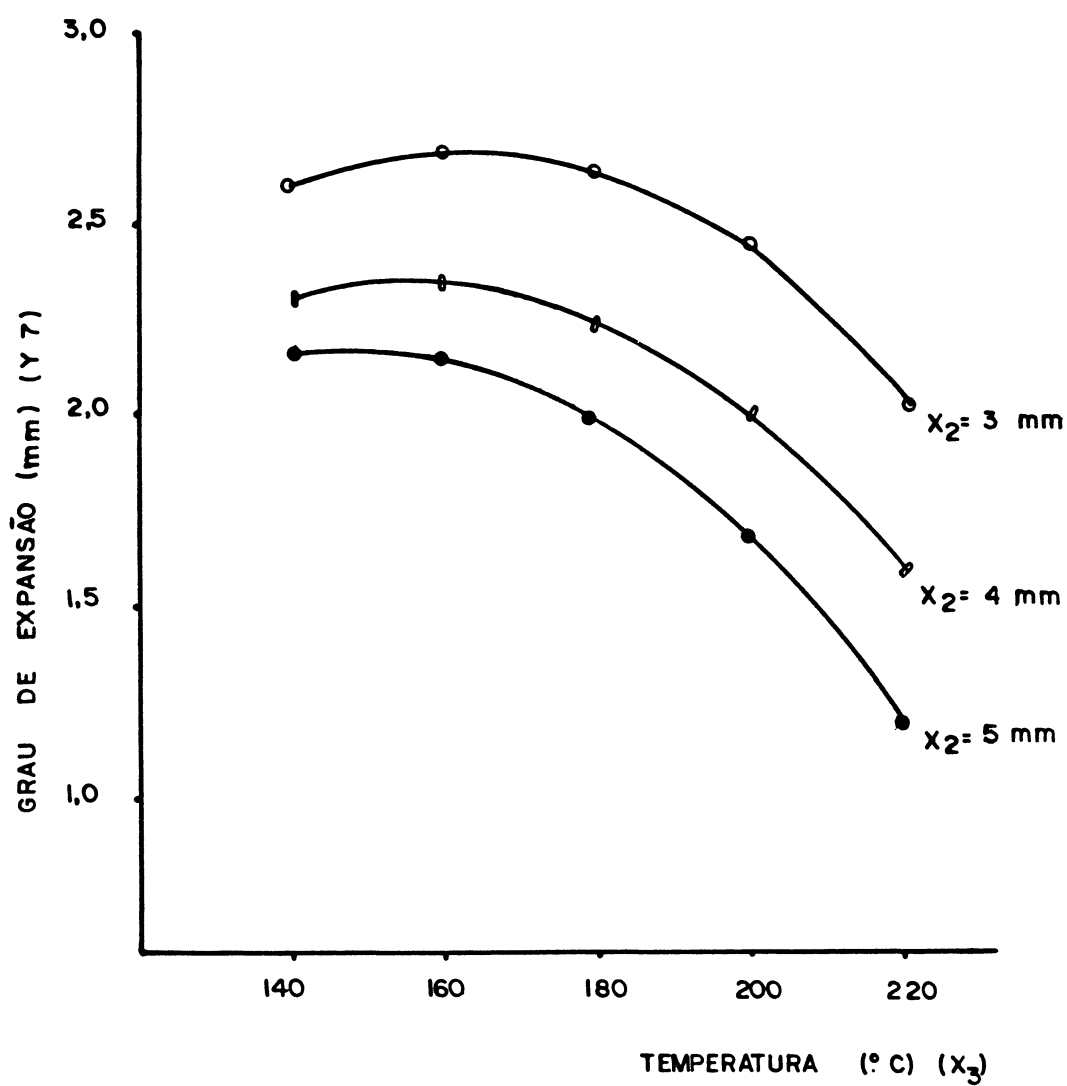
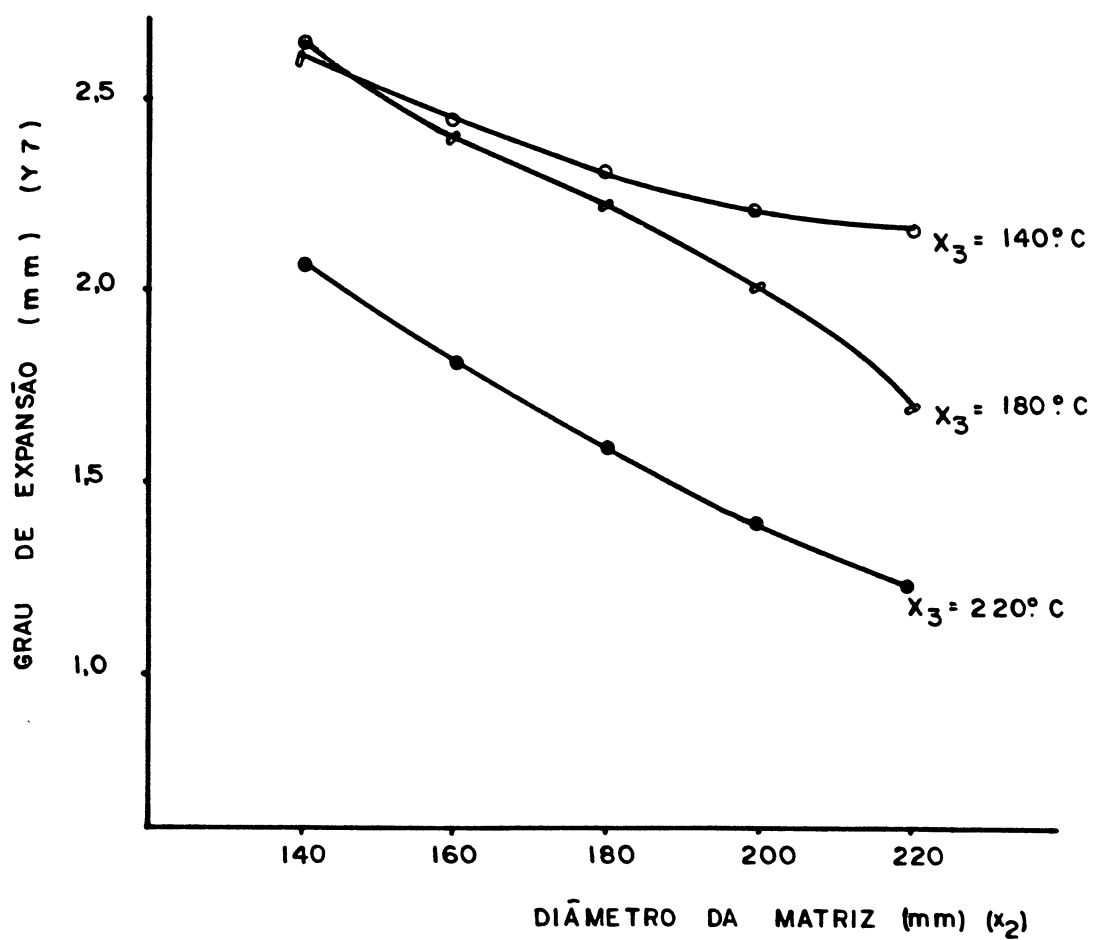


FIGURA 24. EFEITO DO DIÂMETRO DA MATRIZ NO GRAU DE EXPANSÃO DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE EXTRUSÃO E UMIDADE DE 20%



esse resultado à maior resistência imposta à saída do produto, com conseqüente maior efeito da descompressão, resultados esses que estão de acordo com os obtidos neste trabalho.

OWUSU-ANSAH & VAN DER VOORT¹¹² nos experimentos realizados com amido de milho, usando extrusor de rosca-dupla, encontraram como variável mais importante a umidade, com uma relação inversa ao grau de expansão. Entretanto, as demais variáveis estudadas - velocidade do parafuso e temperatura - também se revelaram importantes. A porosidade do extrusado aumentou pelo decréscimo da umidade, com simultâneo aumento na expansão e redução da dureza do material.

Resultados similares aos citados acima foram encontrados no presente estudo e estão mostrados no Quadro 20. A verificação da dureza do material não foi feita através de metodologia específica. As amostras foram classificadas como duras ou quebradiças, e os resultados não foram submetidos a uma análise estatística. Conforme observado por GROSSMANN⁵⁹ produtos extrusados que apresentem uma textura muito rígida dificultam a moagem, e seria recomendável a escolha de uma condição de processamento que gerasse um produto fácil moagem.

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentadas as fotografias das amostras, onde se pode verificar e comparar visualmente algumas características físicas do amido de milho extrusado em diversas condições de umidade da matéria-prima, diâmetro da matriz e temperatura de extrusão, tais como expansão, cor e aspecto geral.

QUADRÔ 20. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO RELACIONADAS COM A EXPANSÃO, TEXTURA E DENSIDADE APARENTE DO PRODUTO

Experimentos	Variáveis			Grau de expansão	Densidade aparente (g/cm ³)	Textura
	x ₁	x ₂	x ₃			
1	20	3	180	2,8	0,748	quebradiça
2	25	3	180	2,63	0,693	muito quebradiça
3	20	5	180	1,96	0,646	duro
4	25	5	180	1,40	0,685	duro
5	20	4	140	2,28	0,785	muito duro
6	25	4	140	2,23	0,747	muito duro
7	20	4	220	1,48	0,426	muito quebradiça
8	25	4	220	1,33	0,397	quebradiça
9	22,5	3	140	2,63	0,652	duro
10	22,5	5	140	2,20	0,773	muito duro
11	22,5	3	220	2,13	0,518	muito quebradiça
12	22,4	5	220	1,32	0,455	quebradiça
13	22,5	4	180	2,26	0,675	quebradiça

x₁ = umidade (%); x₂ = diâmetro da matriz (mm); x₃ = temperatura (°C)

FIGURA 25. FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

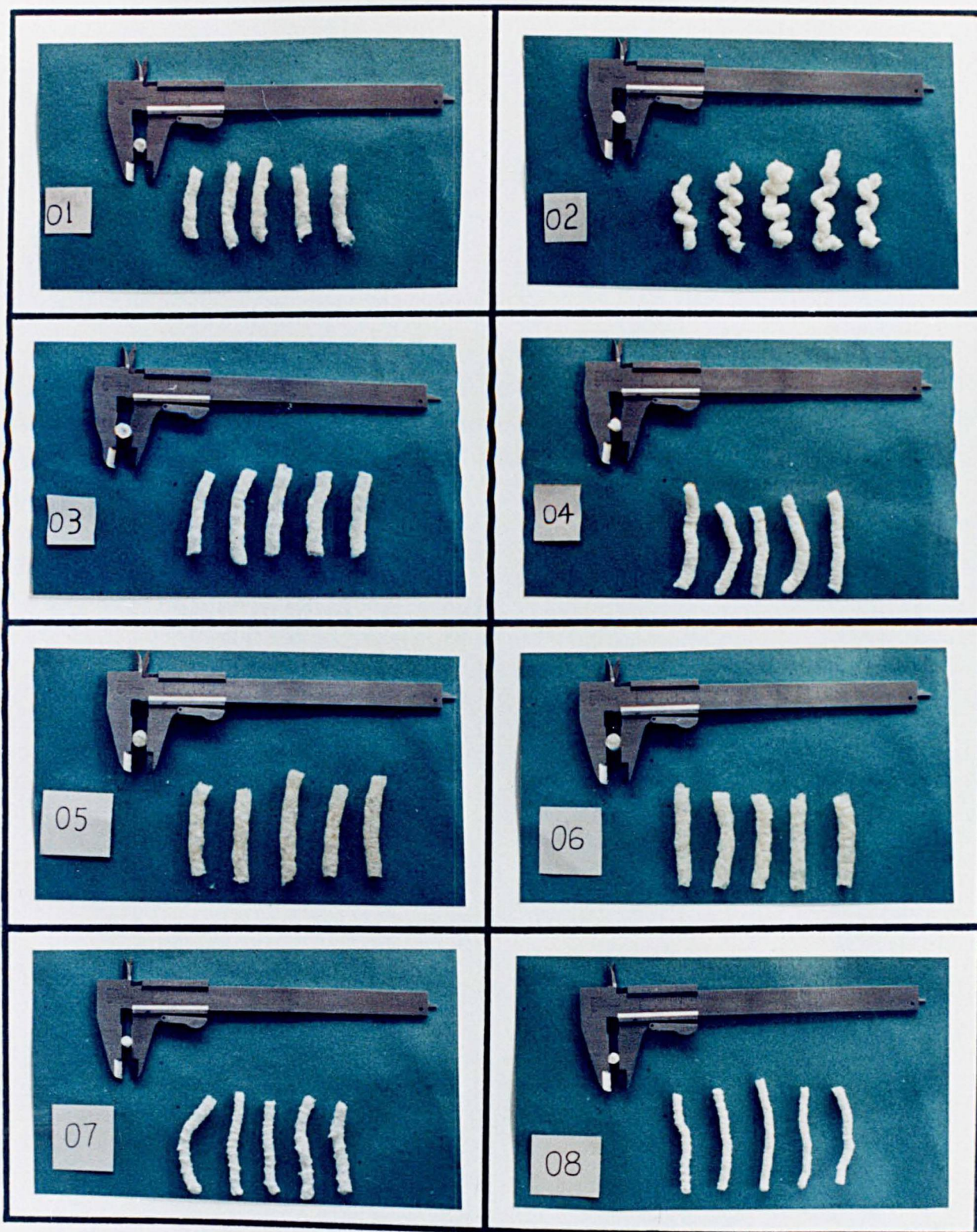
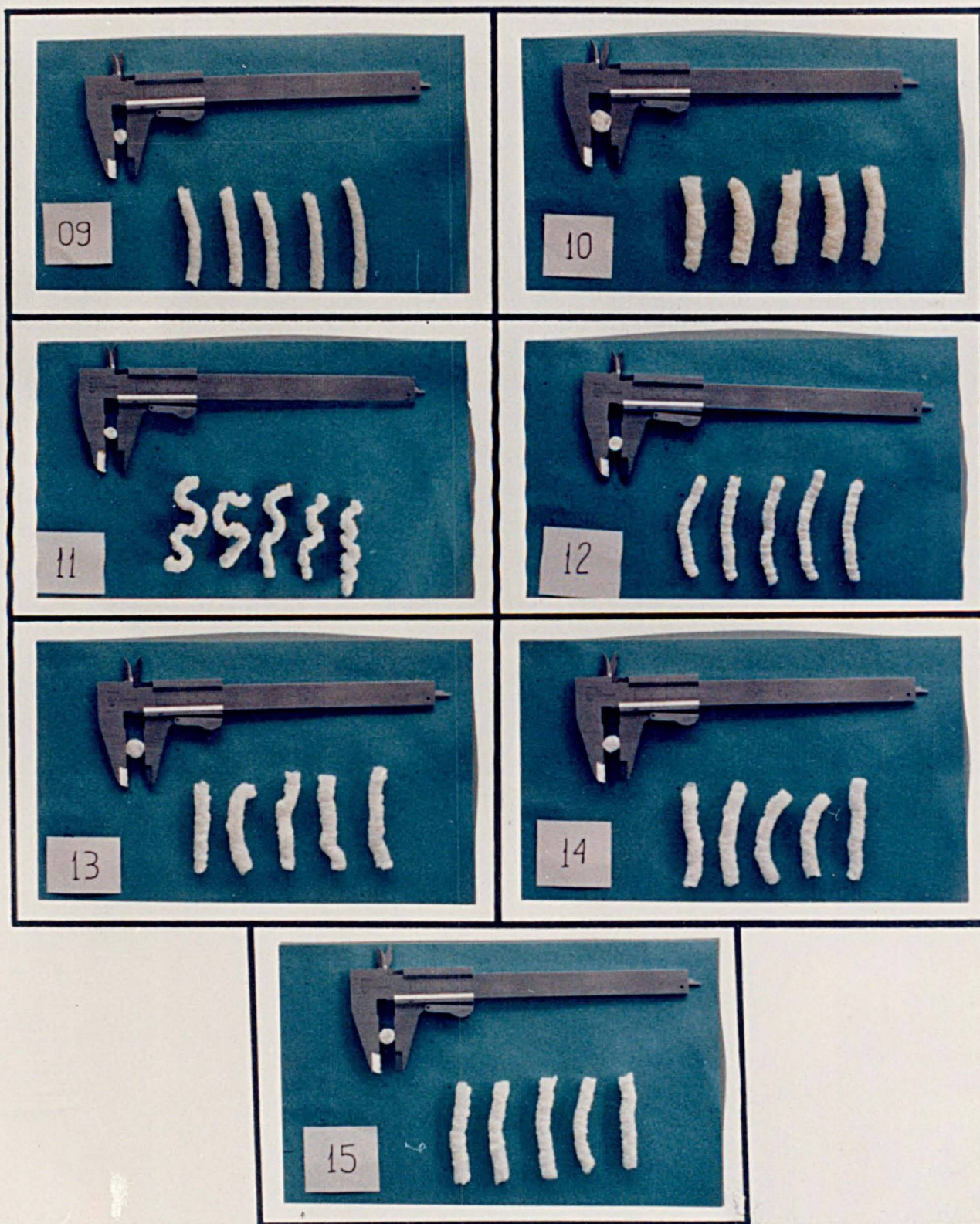


FIGURA 26. FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



4.2.8 TORQUE DO MOTOR (y_8)

Os resultados experimentais obtidos para esta variável-resposta estão apresentados no Quadro 21, e a análise de variância aplicada ao resultado, no Quadro 22. Verifica-se que a regressão total não é significativa ($p = 0,7785$), e que, portanto, dentro da região experimental estudada, nenhuma das três variáveis (umidade, diâmetro da matriz e temperatura) é estatisticamente importante.

O coeficiente de correlação (R^2) indica que 50,85% dos resultados são explicáveis pelo modelo matemático preditivo, e a falta de ajuste também é não-significativa. Através desses dados, pode-se concluir que a variável torque não pode ser controlada pela modificação das variáveis independentes estudadas. O coeficiente de intersecção, β_0 , cujo valor é de 3476 gfm, representa uma boa média dos experimentos.

Considerando-se que o torque não variou significativamente durante os experimentos, conclui-se que houve uma estabilidade no processamento das amostras, com conseqüente bom desempenho do equipamento.

GROSSMANN⁵⁹, entretanto, estudando uma faixa mais ampla das variáveis umidade, temperatura, diâmetro da matriz e velocidade do parafuso na extrusão do amido de mandioca, obteve uma regressão significativa e concluiu que todos os termos polinomiais, lineares e de interação foram importantes, tendo, os primeiros, um nível de significância de 5%, e os demais, de 1%. No mesmo trabalho, a variável mais importante foi a umidade, cujo aumento causou um decréscimo nos valores de torque.

QUADRO 21. VALORES DO TORQUE DO MOTOR NOS DIFERENTES EXPERIMENTOS

Experimento	Torque (gfm)
1	3585
2	3046
3	3046
4	2515
5	2920
6	2994
7	3571
8	3391
9	3601
10	3145
11	2785
12	2373
13	3802
14	3256
15	3369

QUADRO 22. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA y_8 - TORQUE DO MOTOR
(gfm)

$$\hat{y}_8 = 3476 - 147,0x_1 - 242,50x_2 - 67,50x_3 - 92,37x_1^2 - 335,37x_2^2 - 163,87x_3^2 + 1,75x_1x_2 - 63,75x_1x_3 + 11,25x_2x_3$$

Média das respostas: 3160,47

Erro-padrão : 480,58

R^2 : 0,5084

Coefficiente de variação: 0,1520

Regressão	GL	SQ	R^2	F	P
Linear	3	679.772,00	0,2893	0,98	0,4718
Quadrática	3	498.119,48	0,2120	0,72	0,5821
Interação	3	16.774,75	0,0071	0,02	0,9943
Regressão	9	1.194.666,23	0,5085	0,57	0,7785

Resíduo	GL	SQ	QM	F	P
Falta de ajuste	3	988.025,50	329.341,83	3,949	0,2086
Erro padrão	2	166.778,00	83.389,00		
Total	5	1.154.803,50	230.960,70		

Fator	GL	SQ	QM	F	P
x_1	4	220.647,5	55.161,87	0,24	0,9049
x_2	4	886.265,9	221.566,50	0,96	0,5022
x_3	4	152.369,5	38.092,37	0,16	0,9473

4.3 ENSAIOS CONFIRMATÓRIOS

Com base nos resultados obtidos na fase anterior deste trabalho foram selecionadas três diferentes condições de processamento para a produção de amido extrusado.

O Quadro 23 apresenta as opções viáveis para a produção de um amido com baixo grau de cozimento, geradas pelos modelos matemáticos obtidos através da metodologia de superfície de resposta. Optou-se pelas seguintes condições de processamento:

Ensaio 1: 23,5% de umidade, 140°C de temperatura; diâmetro da matriz de 3 mm.

Ensaio 2: 22,5% de umidade, 140°C de temperatura; diâmetro da matriz de 3 mm.

Ensaio 3: 25% de umidade; 140°C de temperatura; diâmetro da matriz de 3 mm.

QUADRO 23. OPÇÕES DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO VIÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE UM AMIDO COM BAIXO GRAU DE GELATINIZAÇÃO GERADAS PELOS MODELOS MATEMÁTICOS

Características desejáveis do produto extrusado	Níveis das variáveis ⁽¹⁾		
	x_1	x_2	x_3
alto IAA	22 a 25 ótimo a 23,5	3 ou 5	140
baixo ISA	22,5 a 25 ótimo a 23,5	3	140
viscosidade a 95°C alta	23 a 25 ótimo a 23,5	3	140

(1) x_1 = umidade, %; x_2 = diâmetro da matriz (mm); x_3 = temperatura, °C

As condições de processamento do Ensaio 1 referem-se um ponto fornecido pelos modelos matemáticos preditivos, onde os valores de IAA seriam mais elevados. Este ensaio foi repetido três vezes, em tempos diferentes, visando também a produção de amostras para a segunda fase do trabalho. O Quadro 25 compara os resultados obtidos na avaliação das amostras geradas nas três repetições.

O Quadro 24 compara os resultados experimentais dos ensaios confirmatórios com os resultados calculados e respectivos intervalos de confiança. É importante ressaltar que determinadas respostas apresentaram um intervalo de confiança muito amplo, em decorrência dos baixos coeficientes de correlação obtidos neste caso, conforme descrito anteriormente.

Observa-se, no Quadro 24, que todos os resultados do Ensaio 2 estão dentro do intervalo de confiança da resposta, enquanto que os demais apresentaram algumas respostas acima do valor máximo do intervalo de confiança. Entretanto, este desvio normalmente não foi grande, sendo, por exemplo de apenas 9,8% para a viscosidade a quente (y_2) do Ensaio 1.

QUADRO 24. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS 1, 2 E 3,
COM OS RESPECTIVOS RESULTADOS CALCULADOS E INTER-
VALOS DE CONFIANÇA

	Respostas analizadas	Resultados experimentais	Resultados calculados	Intervalo de confiança
Ensaio 1	y ₁	600	697,18	271 a 1123
	y ₂	390	239,11	187 a 291
	y ₃	1.070	747,40	649 a 846
	y ₄	9,86	9,01	7,25 a 10,77
	y ₅	24,18	29,27	15,25 a 44,68
	y ₆	0,76	0,87	0,66 a 0,72
	y ₇	2,65	2,77	2,43 a 3,06
Ensaio 2				
	y ₁	670	678,75	192 a 1165
	y ₂	260	233,74	174 a 293
	y ₃	800	765,00	652 a 877
	y ₄	10,61	8,97	6,97 a 10,97
	y ₅	29,73	30,36	13,56 a 47,16
	y ₆	0,765	0,71	0,62 a 0,79
	y ₇	2,75	2,84	2,51 a 3,03
Ensaio 3				
	y ₁	680	709	266 a 1152
	y ₂	320	228	173 a 282
	y ₃	900	674	571 a 776
	y ₄	10,49	8,72	6,88 a 10,56
	y ₅	26,11	31,66	13,36 a 46,96
	y ₆	0,735	0,67	0,66 a 0,67
	y ₇	2,37	2,58	2,28 a 2,88

QUADRO 25. RESULTADOS COMPARATIVOS DAS AMOSTRAS GERADAS NAS TRÊS REPETIÇÕES DO ENSAIO 1

Determinações	1. ^a	2. ^a	3. ^a	Média
Viscosidade inicial (U.A.)	600	580	630	600
Viscosidade a 95°C	380	420	360	390
Viscosidade após 20 min. a 95°C (U.A.)	360	370	320	350
Viscosidade final a 30°C(U.A.)	1060	1160	1000	1070
IAA (g gel/g mat.seca)	10,33	9,40	9,86	9,86
ISA (%)	25,60	23,60	23,34	24,18
Densidade aparente (g/cm ³)	0,7575	0,75	0,795	0,76
Grau de expansão	2,63	2,56	2,72	2,65

4.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES NAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

4.4.1 CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

O amido de milho extrusado utilizado como matéria-prima nos experimentos com adição de emulsificantes, foi produzido na fase anterior deste trabalho, nas seguintes condições de processamento:

umidade: 23,5%

temperatura: 140°C

diâmetro da matriz: 3 mm

Os demais parâmetros do processo de extrusão foram fixados conforme dados constantes no Quadro 3.

As características físico-químicas do amido gerado nestas condições estão no Quadro 26. Os parâmetros índice de absorção de água (IAA), e viscosidade a quente em valores altos qualificam-no como um amido com grau relativamente baixo de gelatinização.

Nos próximos itens serão apresentados e discutidos os resultados da adição dos emulsificantes MGS, MGhi, SSL e CSL a diversas propriedades do amido de milho extrusado: facilidade de dispersão, propriedades de pasta-viscosidade inicial, viscosidade a quente (95°C), viscosidade após 20 minutos de cozimento a 95°C, viscosidade máxima no aquecimento, viscosidade final a 30°C -, retrogradação e rigidez do gel.

QUADRO 26. CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES

Determinações	Valor
Viscosidade inicial (U.A.)	600
Viscosidade máxima no aquecimento (U.A.)	620
Viscosidade a quente (95°C) (U.A.)	390
Viscosidade após 20 minutos de cozimento a 95°C (U.A.)	350
Viscosidade final a 30°C (U.A.)	1.070
IAA (g gel/g mat.seca)	9,765
ISA (%)	23,55
Densidade aparente (g/cm ³)	0,75
Granulometria (rendimento do passado em peneira 60 mesh)	98,97%
Rigidez do gel (g/cm)	89,03
pH da suspensão a 10%	5,7

4.4.2 EFEITO NA DISPERSÃO DO AMIDO EM ÁGUA

Um dos objetivos do presente trabalho foi o de verificar se a adição do emulsificante ao amido de milho extrusado melhoraria a dispersão dele em água. Este é um dos problemas freqüentes, na indústria de alimentos quanto ao uso de amido pré-gelatinizado em formulações. Pela sua rápida absorção de água apresenta a tendência de estabelecer uma capa protetora em torno de porções maiores de amido impedindo a penetração da água e formando grumos.

Em todos os experimentos, cujos resultados serão descritos a seguir embora não se tenha utilizado metodologia analítica, não houve uma melhora significativa da propriedade de dispersão do amido em água, e a formação de grumos foi evitada por uma lenta adição do amido aditivado de emulsificante sobre a água, sob contínua agitação.

4.4.3 EFEITO NAS PROPRIEDADES DE PASTA

O amilógrafo Brabender foi usado para estudar o efeito da adição dos surfactantes MGhi, MGS, SSL e CSL nas propriedades de pasta do amido de milho extrusado. O Quadro 27 mostra os resultados obtidos com adição dos emulsificantes nas concentrações de 0,5% a 1%, comparados ao controle, sem adição de emulsificantes. As Figuras 27 e 28 apresentam os amilogramas correspondentes aos níveis de adição 0,5% e 1,0%, respectivamente, comparando todos os emulsificantes estudados.

As Figuras 27 a 33 mostram o efeito de cada emulsificante, separadamente, nas duas concentrações estudadas. Com relação à Figura 31, trata-se de um experimento não previsto no planejamento deste trabalho, que foi feito com o objetivo de verificar o comportamento da pasta de amido frente a um "excesso" de MGS.

As pastas de amido são compostas de partículas inchadas dispersas em um meio macromolecular. É, portanto, um sistema bifásico, constituído de uma fase contínua (principalmente amilose), e de uma fase dispersa (fragmentos de grânulos - amilopectina). O comportamento reológico desse sistema depende da fração - volume e das propriedades de viscoelasticidade da fase dispersa, das propriedades reológicas da fase contínua e da interação entre as duas fases⁸⁰.

Em experimentos com amido de trigo, utilizando um extrusor de rosca dupla, COLONNA *et alii*²², concluíram que o cozimento por extrusão levou a uma despolimerização da amilose e amilopectina, com desintegração desorganizada (ao acaso) das cadeias.

Com base nas informações acima, e por serem brandas as condições de processamento da matéria-prima utilizada nestes experimentos, pode-se partir do princípio que as dispersões foram constituídas de amilose e amilopectina em solução (fase contínua), com graus de polimerização diversos, bem como, de fragmentos de grânulos (fase dispersa).

É importante ressaltar que, embora, não tenha sido feito nenhum ajuste de pH nas suspensões analisadas, não houve variação significativa desse parâmetro, que pudesse interferir nos resultados obtidos nesse ensaio (Quadro 27).

FIGURA 27. CURVAS AMILOGRÁFICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 0,5%, BASE AMIDO

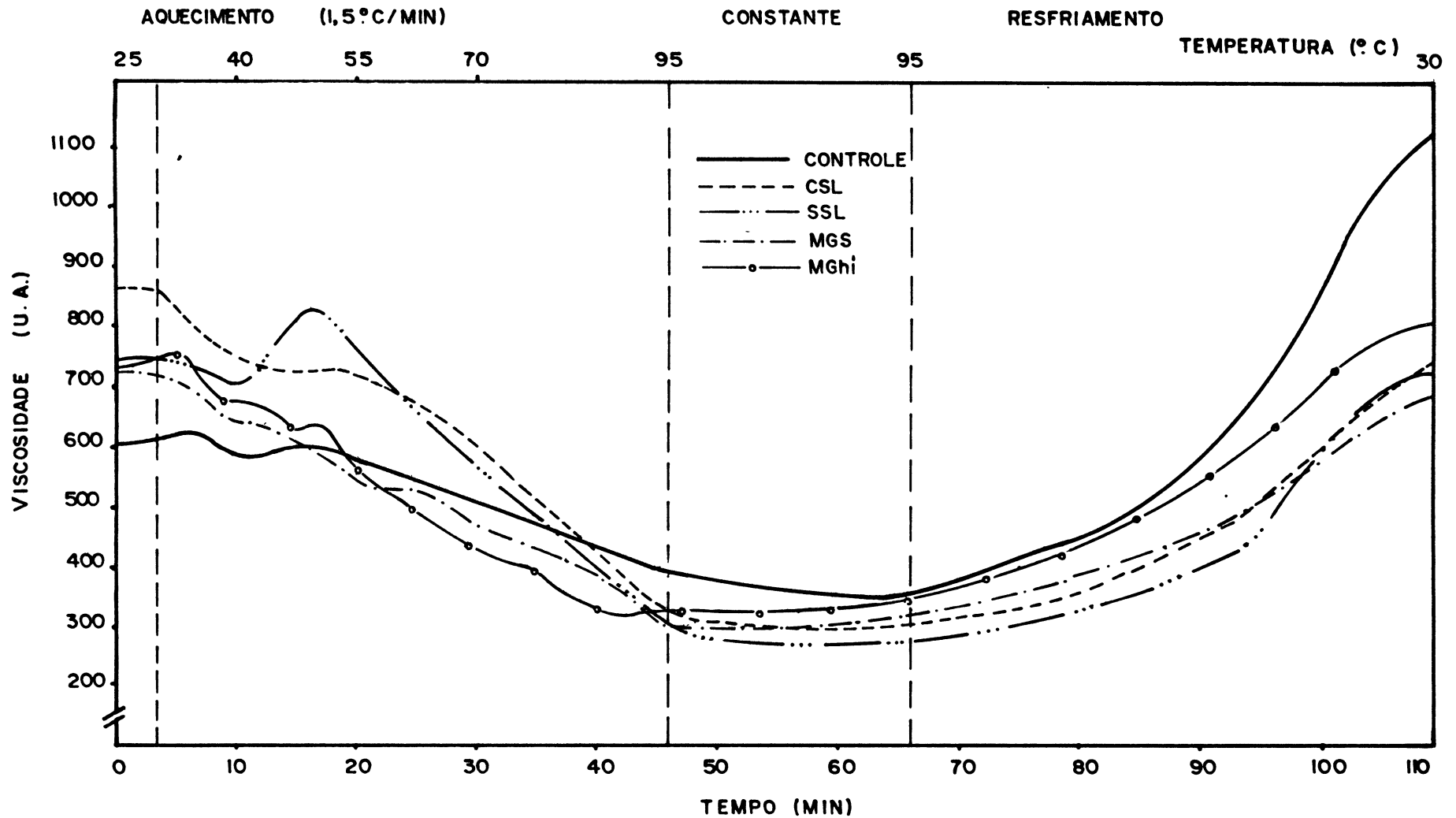


FIGURA 28. CURVAS AMILOGRÁFICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 1,0%, BASE AMIDO

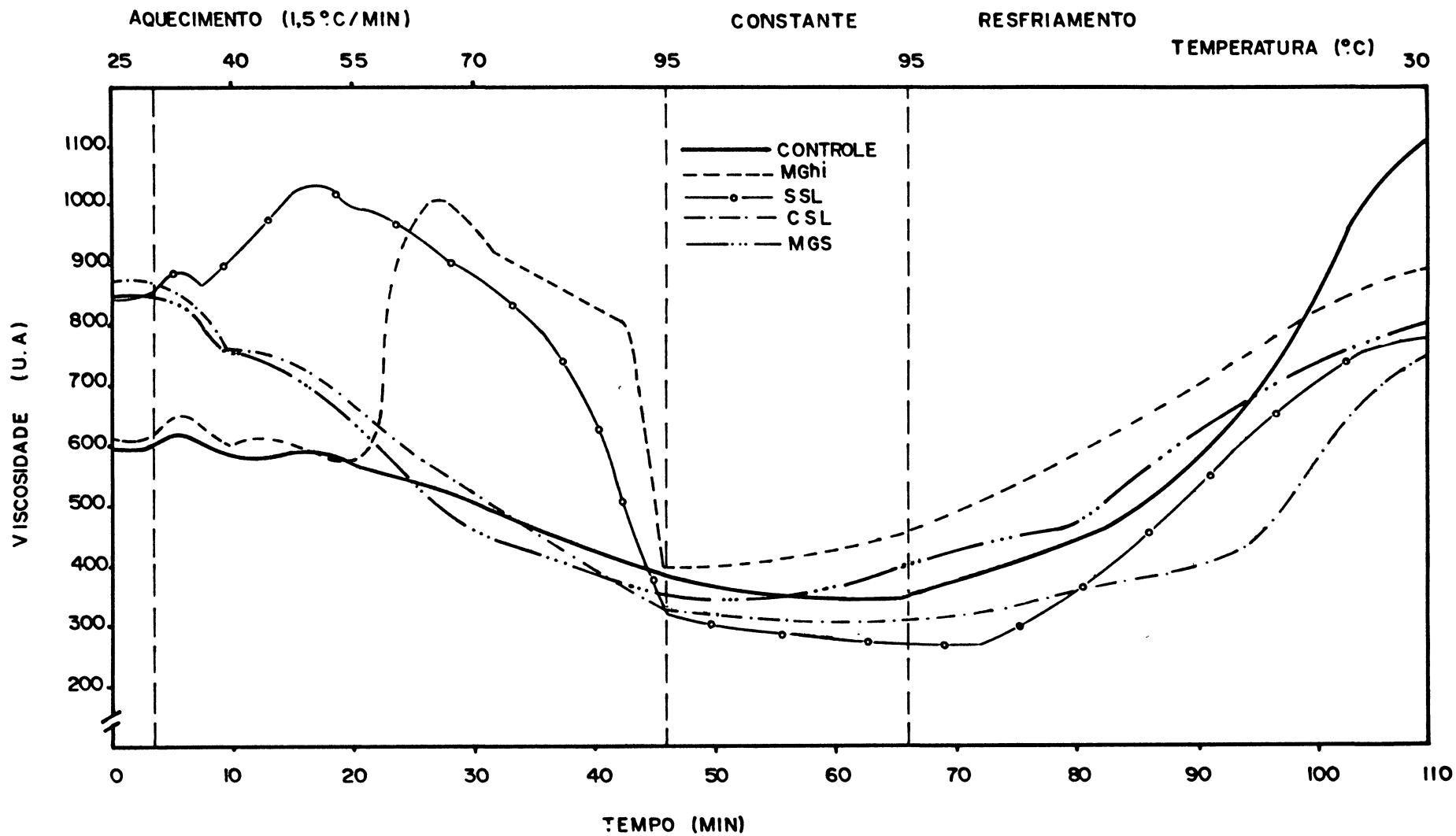


FIGURA 29. EFEITO DO EMULSIFICANTE MGhi SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

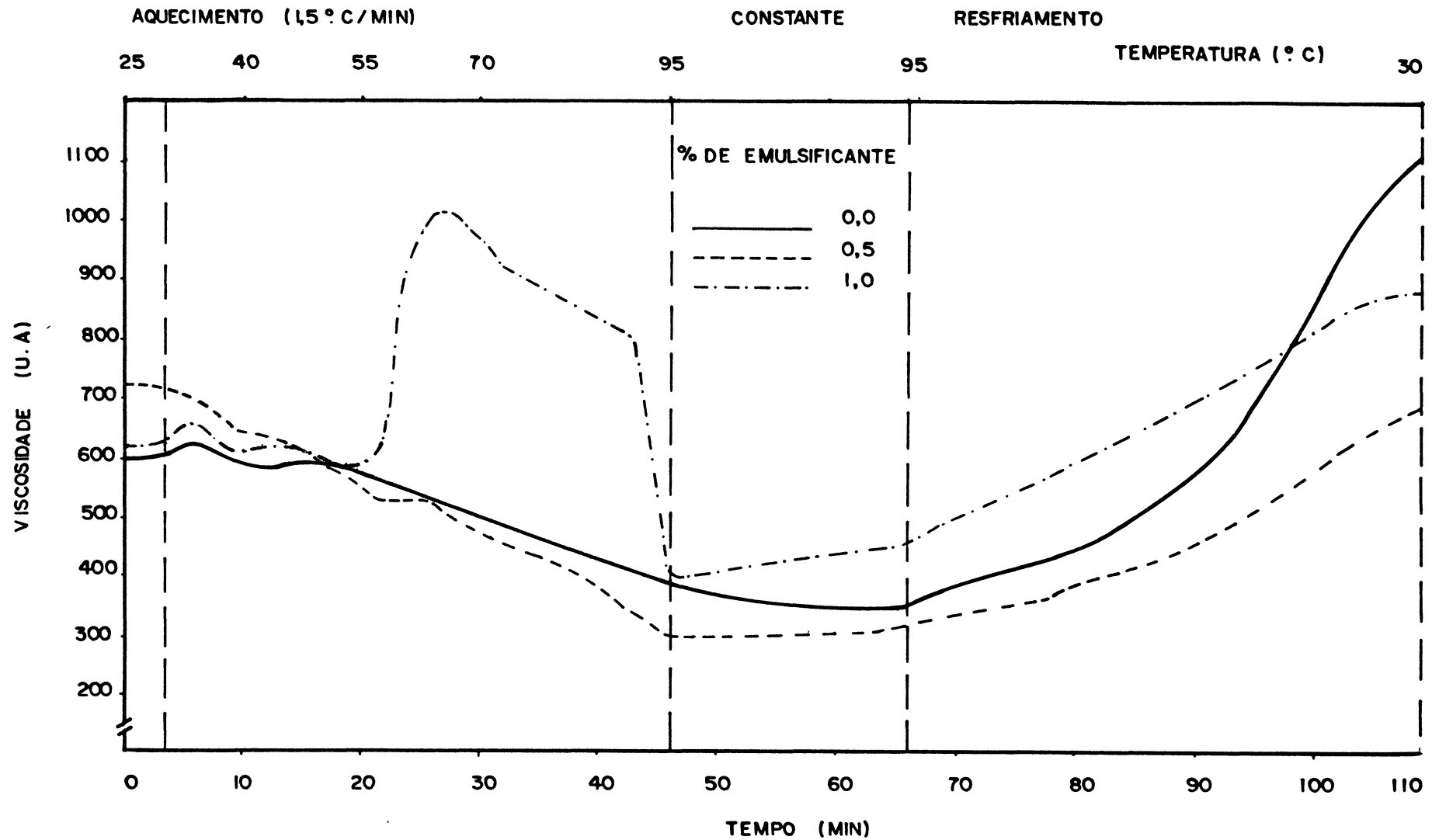


FIGURA 30. EFEITO DO EMULSIFICANTE MGS SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

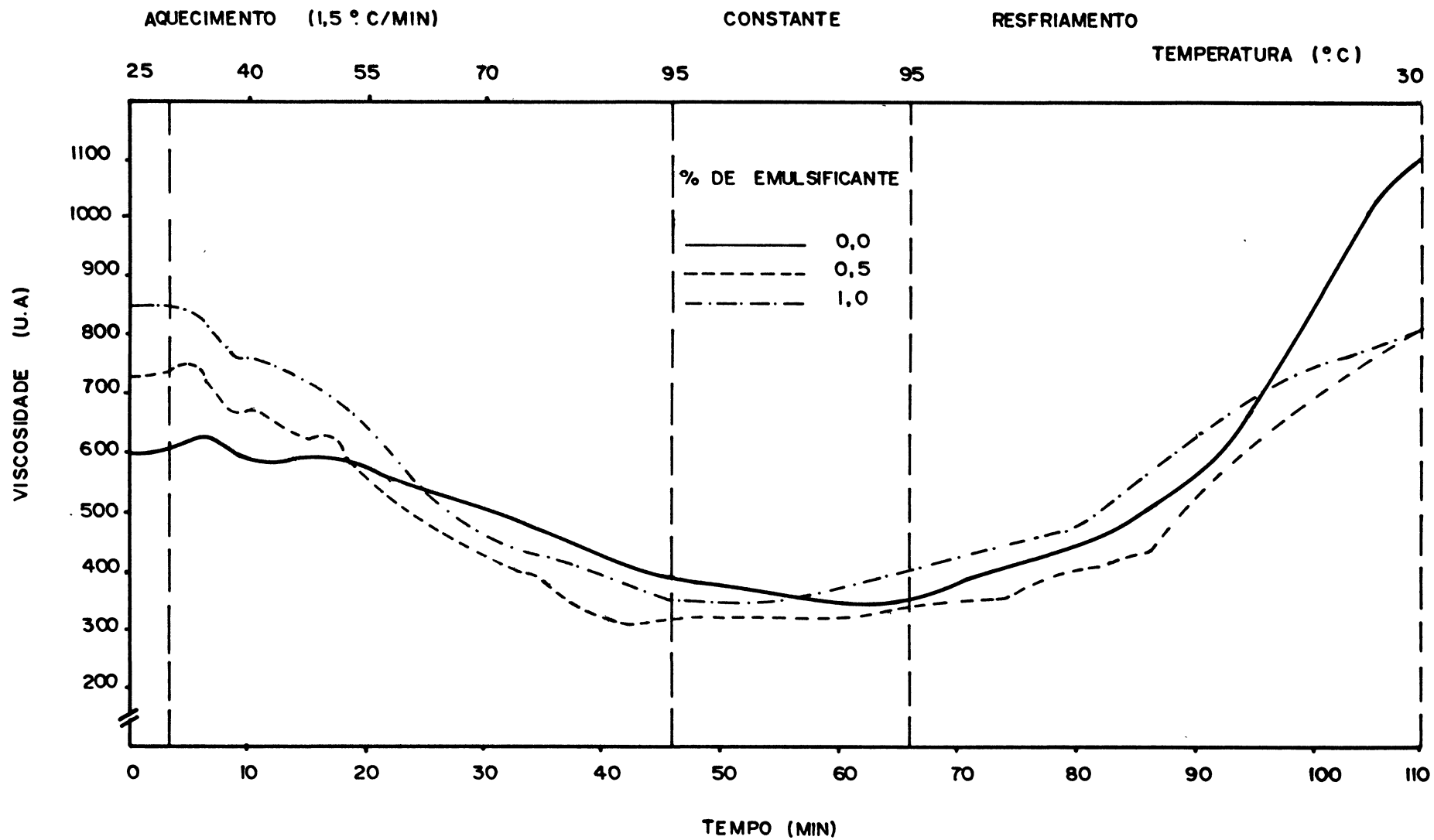


FIGURA 31. EFEITO DO EMULSIFICANTE SSL SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

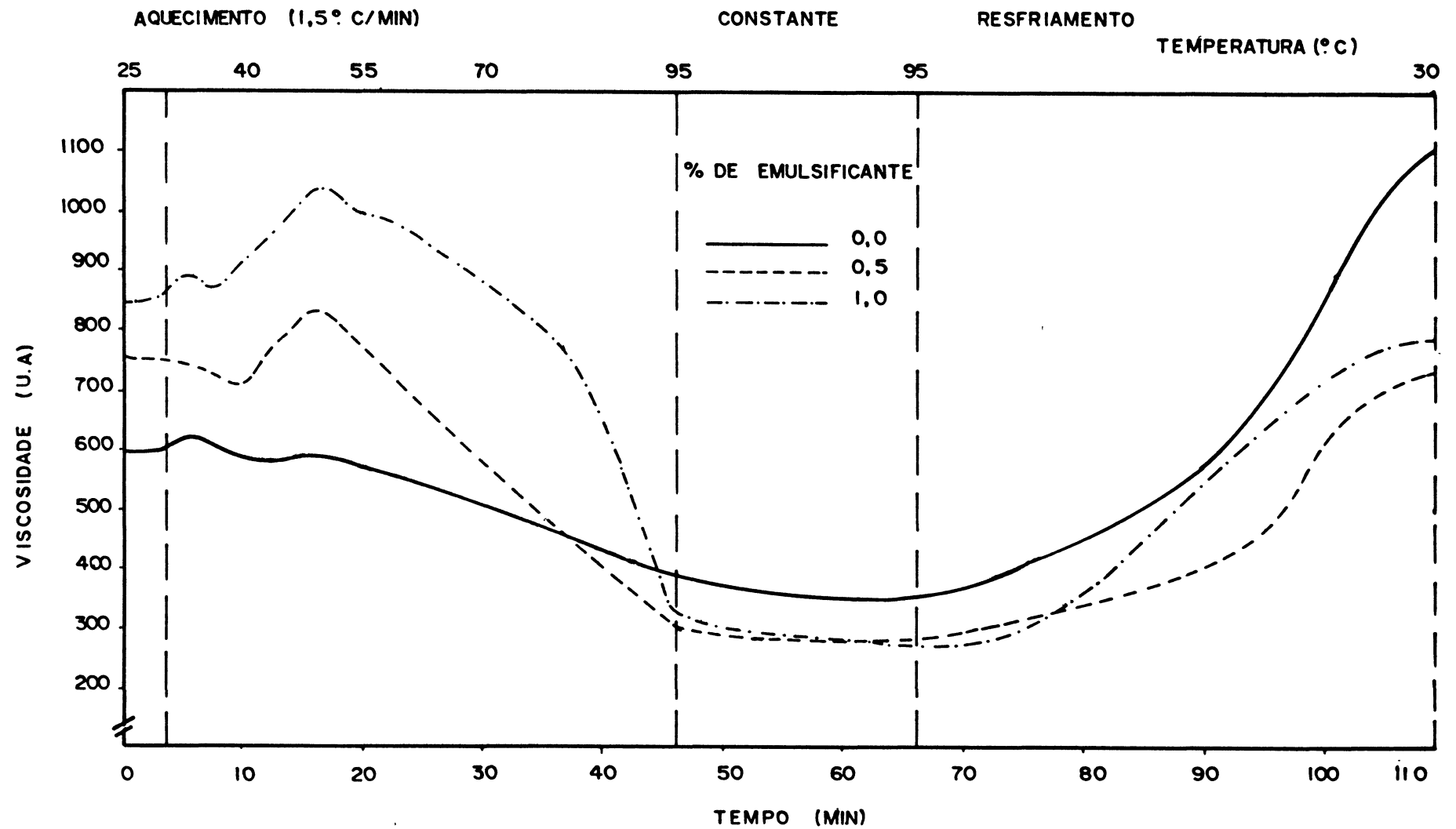


FIGURA 32. EFEITO DO EMULSIFICANTE CSL SOBRE AS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

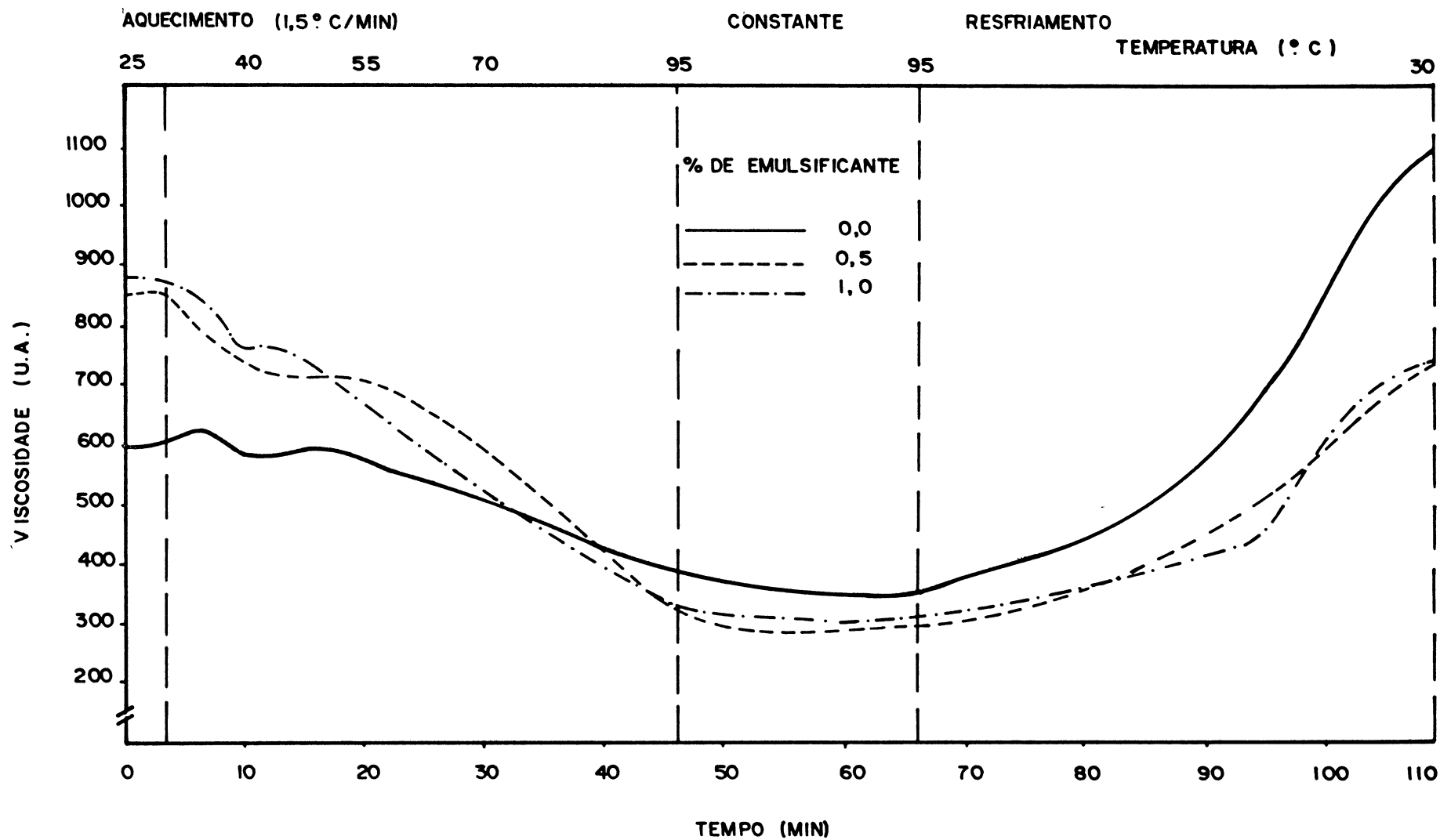
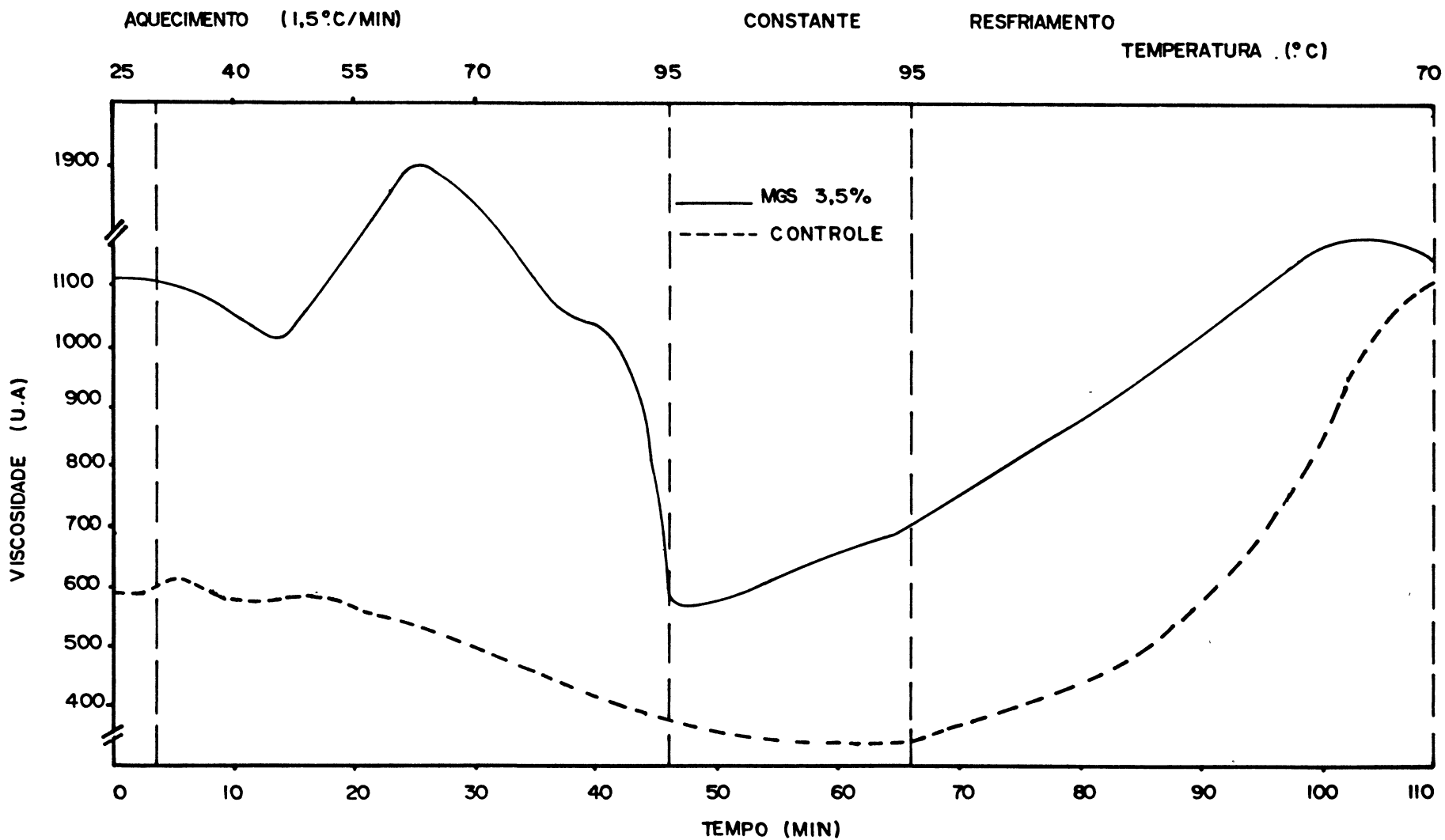


FIGURA 33. EFEITO DE UM "EXCESSO" DE CONCENTRAÇÃO DO EMULSIFICANTE MGS NAS PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DO MILHO EXTRUSADO



QUADRO 27. PROPRIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, COM ADIÇÃO DE MGhi, MGS, SSL, CSL

% Adição	0%		0,5%			1,0%			
	-	MGhi	MGS	SSL	CSL	MGhi	MGS	SSL	CSL
1. Propriedades da Pasta									
Viscosidade inicial a 25°C	600	715	730	720	840	620	850	806	870
Viscosidade max. no aquecimento	620	725	755	855	865	1.020	865	1.160	875
Viscosidade a quente (95°C)	390	300	325	305	320	370	355	326	330
Viscosidade a quente após 20 min a 95°C	350	315	335	280	300	405	400	273	310
Viscosidade final a 30°C	1.070	700	800	720	735	880	800	770	740
2. pH da suspensão	5,7	5,5	5,5	5,7	5,5	5,5	5,5	5,7	5,4

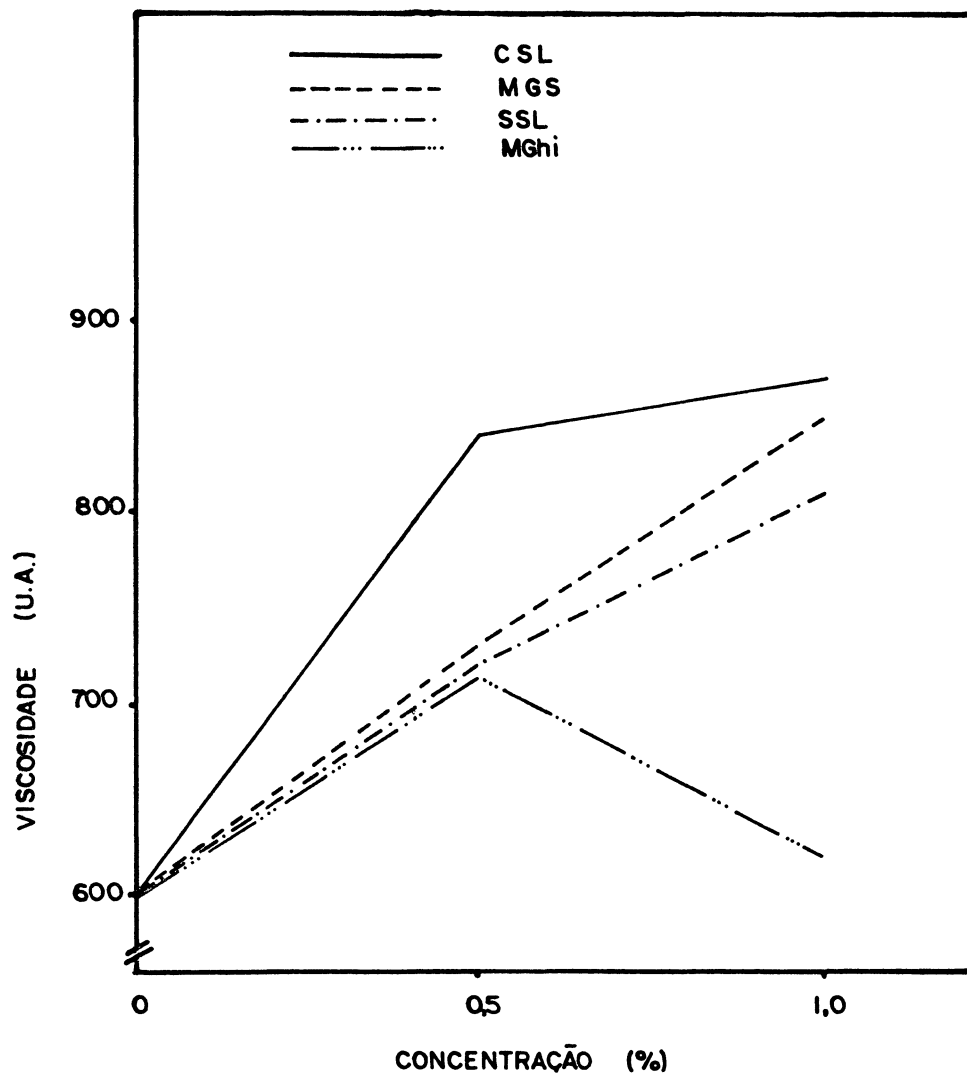
(1) em U.A.; média de 3 determinações (C.V. < 10%)

4.4.3.1 Viscosidade inicial

A viscosidade inicial é uma propriedade altamente influenciada pelo tempo de preparo da amostra, e pela agitação inicial, conforme já citado anteriormente, e qualquer variação nesses parâmetros, mesmo pequena, pode alterar os resultados. Entretanto, mesmo considerando-se este fator, e em função das várias repetições dos tratamentos, pode-se observar, na Figura 34, que a adição de todos os emulsificantes estudados levou a um aumento da viscosidade inicial, indicando que a formação do complexo amilose-emulsificante ocorre mesmo a frio. A Figura 31, que representa um amilograma com excesso de MGS, reforça esta hipótese, pois apresenta um valor de viscosidade inicial de aproximadamente de duas vezes o do controle (sem adição de emulsificantes).

O emulsificante mais efetivo para o aumento da viscosidade a frio foi o CSL, seguido pelo MGS, SSL, e finalmente, o MGhi, sendo que não houve variação significativa entre os três últimos, ao nível de adição de 0,5%. O emulsificante MGhi causou um decréscimo neste parâmetro com adição de 1,0%. A tendência para o MGS e o SSL foi a de um aumento quase linear na viscosidade em função da concentração. A taxa de aumento da viscosidade inicial por adição de CSL é alta a 0,5%, porém diminui pela adição de 1,0%. Esse resultado sugere que o efeito não é linearmente proporcional à concentração de emulsificante adicionado. O efeito também pode ser observado na Figura 32: não há uma diferença significativa entre as duas curvas amilográficas (0,5% e 1,0%).

FIGURA 34. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA VISCOSIDADE INICIAL DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



KROG⁷⁰ e VAN LONKHUYSEN & BLANKESTIJN¹³², entre outros, concluíram que o emulsificante forma complexo principalmente, com a fração linear do amido (amilose). Considerando-se que em uma dispersão de amido extrusado este carboidrato está presente na fase contínua, e, conseqüentemente com um maior grau de liberdade molecular, na presença do emulsificante, este introduz-se na hélice da molécula, tornando-a mais rígida, dificultando o seu dobramento e aumentando o seu raio de giro, com conseqüente aumento de viscosidade²⁶.

A diminuição da viscosidade com adição de 1% de MGhi, um resultado diferente dos demais, pode sugerir a formação de uma estrutura de moléculas de emulsificantes menos interativa com a amilose. As moléculas de emulsificantes, a partir de determinada concentração, formam micelas (SCHUSTER & ADAMS¹²³) com a porção lipofílica do surfactante voltada para o interior da estrutura. Isto poderia dificultar o contato com a molécula de amilose, impedindo a formação do complexo.

Vários autores estudaram o efeito de alguns emulsificantes, entre os quais os constantes deste trabalho, nas propriedades de pasta de diversos amidos granulares. Em nenhum dos trabalhos foi considerada objeto de estudo a viscosidade inicial, uma vez que não houve alteração neste parâmetro, por se tratarem de amidos crus^{26,48,71,101,103}.

4.4.3.2 Viscosidade máxima no aquecimento

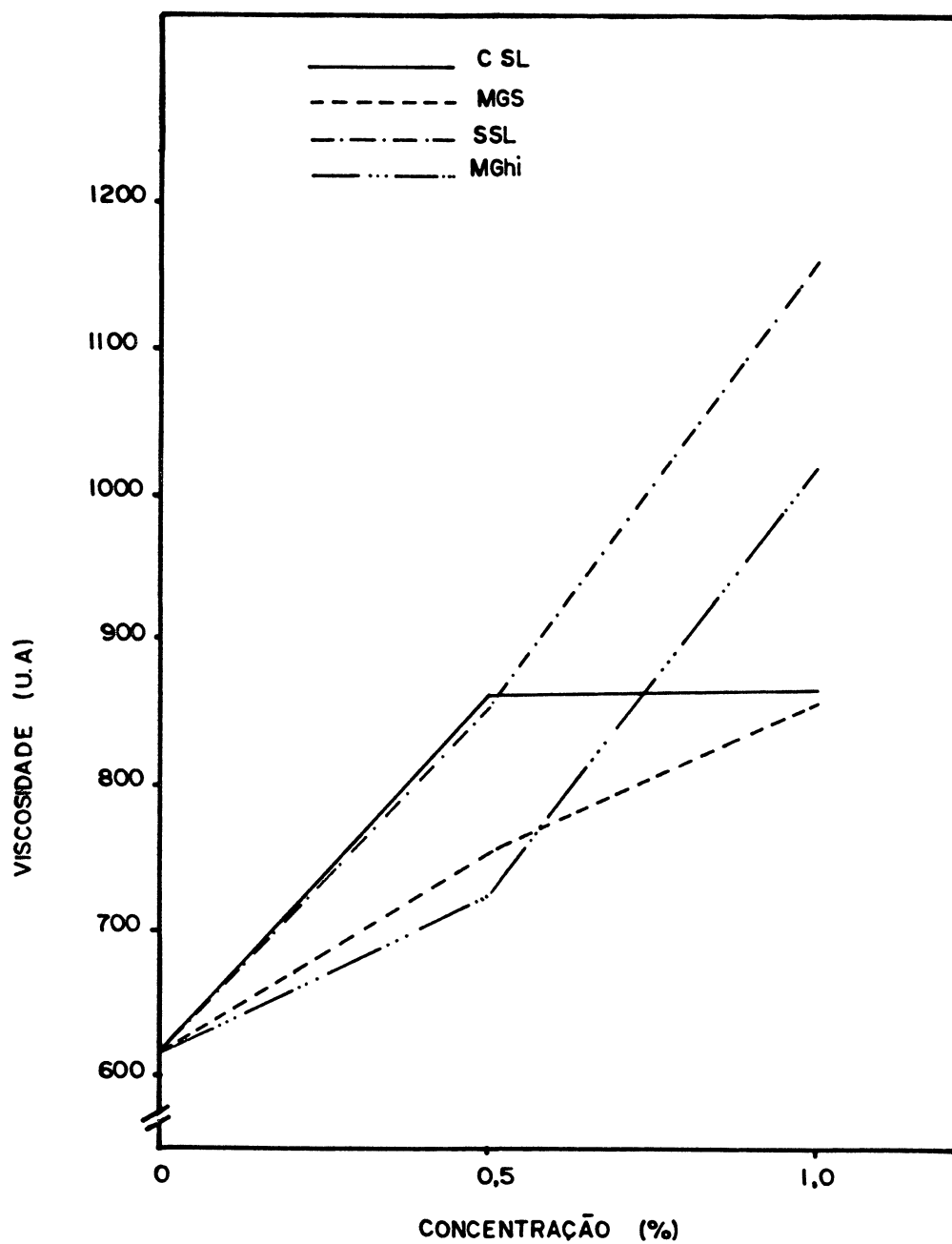
O efeito da adição de emulsificantes na viscosidade máxima atingida pelo amido de milho extrusado, durante a fase

de aquecimento está mostrado na Figura 35. Porém, mais evidentemente verifica-se este efeito observando-se os amilogramas da Figura 28. Arbitrou-se como viscosidade máxima no aquecimento, o maior valor ocorrido, para essa variável, a partir da viscosidade inicial até o início do ensaio à temperatura constante. Portanto, este parâmetro confunde-se, em alguns casos, com a viscosidade inicial. Por isso, e para complementação das informações, e, ainda, para evitar falsas interpretações, o Quadro 28 mostra, para cada emulsificante, a faixa de temperatura em que o ponto máximo ocorreu. Como nos ensaios ao nível de 0,5% não houve a formação de pico de viscosidade, e a viscosidade máxima coincide, praticamente, com a inicial, os dados do Quadro 28 referem-se aos ensaios ao nível de 1%. Conforme se pode observar na Figura 28, apenas os emulsificantes MGhi e SSL apresentaram aumento de viscosidade, com um pico de viscosidade máxima, não correspondente à temperatura inicial.

QUADRO 28. VISCOSIDADE MÁXIMA NO AQUECIMENTO RELACIONADA COM A FAIXA DE TEMPERATURA EM QUE OCORREU, AO NÍVEL DE 1% DE ADIÇÃO DE EMULSIFICANTE

Emulsificantes	Visc.máxima (U.A.)	T(°C)
Controle	620	28-30
MGhi	1.020	62-70
MGS	865	28-30
SSL	1.160	47-55
CSL	875	28-30

FIGURA 35. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA VISCOSIDADE MÁXIMA
(NO AQUECIMENTO) DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



A dispersão de amido aditivado com 1% de MGhi não apresentou um incremento significativo da viscosidade inicial, se comparado aos demais ensaios, conforme resultados anteriormente discutidos. Porém, quando a temperatura atingiu aproximadamente 55°C (Figura 28), a viscosidade sofre um incremento de aproximadamente 400 U.A. em apenas 7°C de variação da temperatura, atingindo um máximo entre 62-70°C. A partir daí, apresenta uma queda não muito significativa até 87-90°C, quando cai bruscamente, de maneira que, a viscosidade a 95°C é virtualmente igual à apresentada pelo controle. Esse comportamento pode indicar que a complexação amilose - MGhi começa a ocorrer a 55°C. O complexo é relativamente estável até 90°C aproximadamente, a partir do que é rompido. A temperatura de início de complexação pode ter relação com o fato de que, a 55°C o monoglicerídeo colocado em um sistema aquoso passa a um estado líquido-cristalino lamelar, que facilmente interage com a amilose^{41,123}.

CRUZ & EL-DASH²⁶, em ensaios com o amido de chuchú com adição de Dimodan PM, correspondente ao emulsificante MGS, chegaram também a resultados que mostram aumento de viscosidade máxima, que ocorreu a uma temperatura máxima de 90°C. Os autores atribuíram este resultado à maior plasticidade do grânulo, que permite maior entumescimento deles, sem rompimento.

Experimentos com amido de trigo cru com adição de monoglicerídeo destilado realizados por KROG⁷¹ mostraram que a viscosidade de pico sofreu um acréscimo. Porém, para o amido de milho, não sofreu alteração. O autor atribuiu o aumento de

viscosidade à formação do complexo amilose-emulsificante, tornando a estrutura mais rígida e impedindo o rompimento do grânulo.

Com relação ao efeito do emulsificante SSL, observando-se a Figura 28, nota-se um aumento brusco da viscosidade já a uma temperatura de 39°C, indicando que a complexação amilose-emulsificante começa a ocorrer antes do que com o MGhi. Os valores máximos para este parâmetro são atingidos numa faixa de temperatura de 47°C a 55°C, permanecendo o complexo relativamente estável até aproximadamente 83°C, quando a viscosidade cai quase verticalmente. Aos 95°C alcança um valor levemente maior do que o do controle.

Comparando-se os resultados dos dois emulsificantes que efetivamente interferiram na viscosidade máxima - MGhi e SSL - pode-se concluir que o SSL começa a interagir com a amilose a uma temperatura inferior ao MGhi (39°C e 55°C, respectivamente). As temperaturas em que começa a ocorrer a quebra do complexo são muito próximas: 83°C para o SSL e 87°C para o MGhi. Portanto, o complexo SSL-amilose existe numa faixa mais ampla de temperatura, o que o torna mais efetivo em formulações de alimentos onde se requer um aumento de viscosidade nesta faixa de temperatura (39°C a 83°C). Além disso, a adição de MGhi, em função de seu estado físico, em formulações de sopas, por exemplo, que estão na forma de pó, é pouco viável.

Um outro aspecto a considerar é que o SSL interfere na viscosidade máxima, dando um pico de viscosidade já a uma concentração de 0,5%, o que quase não se observa ao adicionar-se MGhi ao mesmo nível. As Figuras 29 e 31 mostram o efeito da

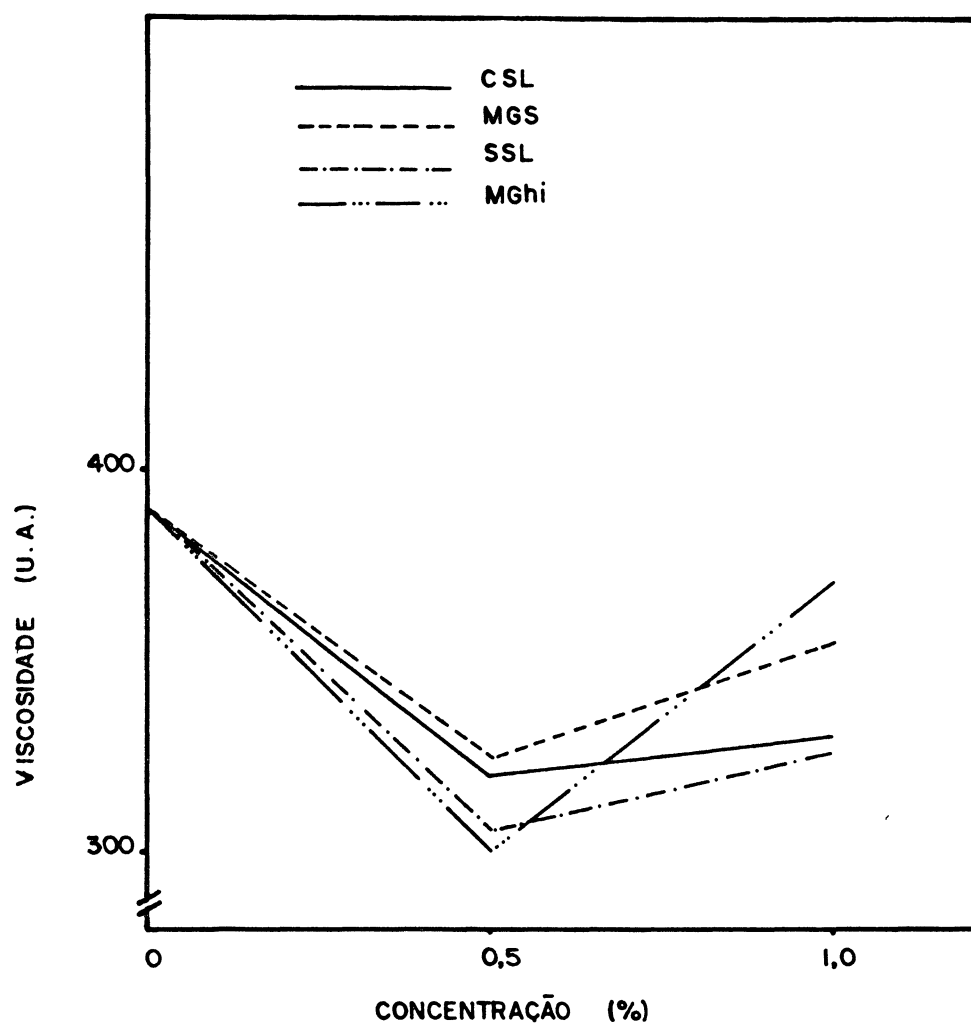
concentração dos referidos emulsificantes, com o aparecimento do pico de viscosidade para o SSL a partir de 0,5%.

Resultados semelhantes talvez possam ser conseguidos com adição de MGS, em concentrações superiores. É o que indica a Figura 33, resultante de um experimento aleatório, com um "excesso" de MGS (3,5%). Observa-se ainda, na Figura 33, que a temperatura em que começa a haver a formação do complexo é inferior a que ocorre por adição de MGhi: 45°C para MGS e 55°C para MGhi. Embora não possam ser comparados diretamente, pois tem um estado físico diferente, os resultados indicam um decréscimo da temperatura de início de complexação, em função do aumento da concentração do emulsificante. A temperatura de viscosidade máxima para o MGS a 3,5% é de aproximadamente 62°C, enquanto que, para o MGhi a 1%, é de quase 66°C. OSMAN & DIX¹⁰⁸, estudando o comportamento do amido de milho adicionado de gorduras através do viscoamilógrafo Brabender concluíram que, adicionando-se óleo de soja a uma pasta a 6%, a temperatura de viscosidade máxima diminuiria com o aumento da concentração do óleo adicionado. Entretanto, para confirmar as hipóteses sugeridas acima, mais ensaios neste sentido são necessários.

4.4.3.3 Viscosidade a quente (95°C) e viscosidade após 20 minutos de cozimento a 95°C

O parâmetro viscosidade a quente, conforme se pode observar na Figura 28, pouca variação apresentou em função da adição de qualquer um dos emulsificantes estudados. Entretanto, a análise da Figura 36 mostra, que mesmo assim, algumas conclusões

FIGURA 36. EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE A 95°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



interessantes podem ser obtidas desses resultados. Todos os surfactantes causaram uma redução na viscosidade, quando adicionados ao nível de 0,5%. A 1% os valores de viscosidade novamente sobem, atingindo, como no caso do MGhi, valores próximos ao da amostra sem adição de emulsificantes (controle).

Comparando-se a atuação dos emulsificantes, observa-se na Figura 36, que o MGhi foi quem mais interferiu neste parâmetro, pois causou maior redução na viscosidade com adição de 0,5% e maior acréscimo a 1% de adição. Na seqüência tem-se o SSL, CSL e finalmente o MGS. O efeito da concentração, a partir de 0,5%, é mais limitado para o CSL, pois os valores dos níveis 0,5% e 1,0% são muito próximos. É interessante ressaltar que, os emulsificantes que formaram um pico de viscosidade durante o aquecimento (MGhi e SSL) foram os que maior redução causaram na viscosidade a 95°C, a um nível de adição de 0,5%.

Em termos de estabilidade do complexo, os resultados sugerem que ao nível de 0,5% de adição, a concentração é suficiente para promover a formação do complexo a frio (mesmo pequena) levando inclusive à formação de um pico de viscosidade máxima (MGhi e SSL). Este complexo, entretanto, não é estável a 95°C. Além disso, a formação do pico de viscosidade parece acarretar uma viscosidade a 95°C menor do que a apresentada pelo controle. Este fenômeno poderia ser explicado se se considerar que o aumento de viscosidade no aquecimento pode ter duas causas: o inchamento dos fragmentos de grânulos (fase dispersa) e o aumento do raio de giro da amilose pela complexação e com conseqüente a maior interação entre as duas fases, promovidas pelo emulsificante⁸⁰. Assim, os fragmentos de grânulos inchariam muito, fortalecidos pelo emulsificante, mas,

ao atingir-se uma temperatura próxima a 95°C , haveria um rompimento irreversível destes maior do que na amostra controle. Portanto, apenas a interação amilose-emulsificante seria responsável pela viscosidade neste ponto. Quando se adiciona 1% de emulsificante, esta maior concentração imediatamente complexa com a amilose liberada e impede que a viscosidade caia abaixo do padrão. Este argumento parece ser válido para os emulsificantes MGhi e MGS.

GHIASI *et alii*⁵⁰, estudando amido de trigo granular com adição dos emulsificantes MG e SSL obtiveram resultados semelhantes: a 95°C a viscosidade da amostra-controle foi maior do que aquela das amostras tratadas com surfactantes. Atribuíram este resultado ao fato de que, a 95°C a solubilidade do amido é inibida e por adição dos surfactantes e, conseqüentemente, a amilose lixiviada estaria em menor proporção na fase contínua, causando uma diminuição da viscosidade (sempre considerando que, pelo menos parcialmente, a viscosidade pode ser atribuída ao material exudado do grânulo).

A Figura 37 apresenta o efeito de emulsificantes na viscosidade do amido de milho extrusado, após 20 minutos de cozimento. A exemplo de viscosidade de pasta a quente (95°C -início), esta propriedade não foi significativamente alterada por adição dos emulsificantes estudados. Observa-se, entretanto, uma queda dos valores de viscosidade a 95°C -final, das amostras com adição de 0,5% de emulsificantes, e ao nível de 1%, os valores somente aumentam para o MGhi e MGS. O CSL mostra um pequeno incremento, a 1%, que não chega a ser significativo. Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 38, que apresenta o comportamento do amido de milho extrusado durante o cozimento, com adição de emulsificantes ao nível de 1%.

FIGURA 37. EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE APÓS 20 MINUTOS A 95°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

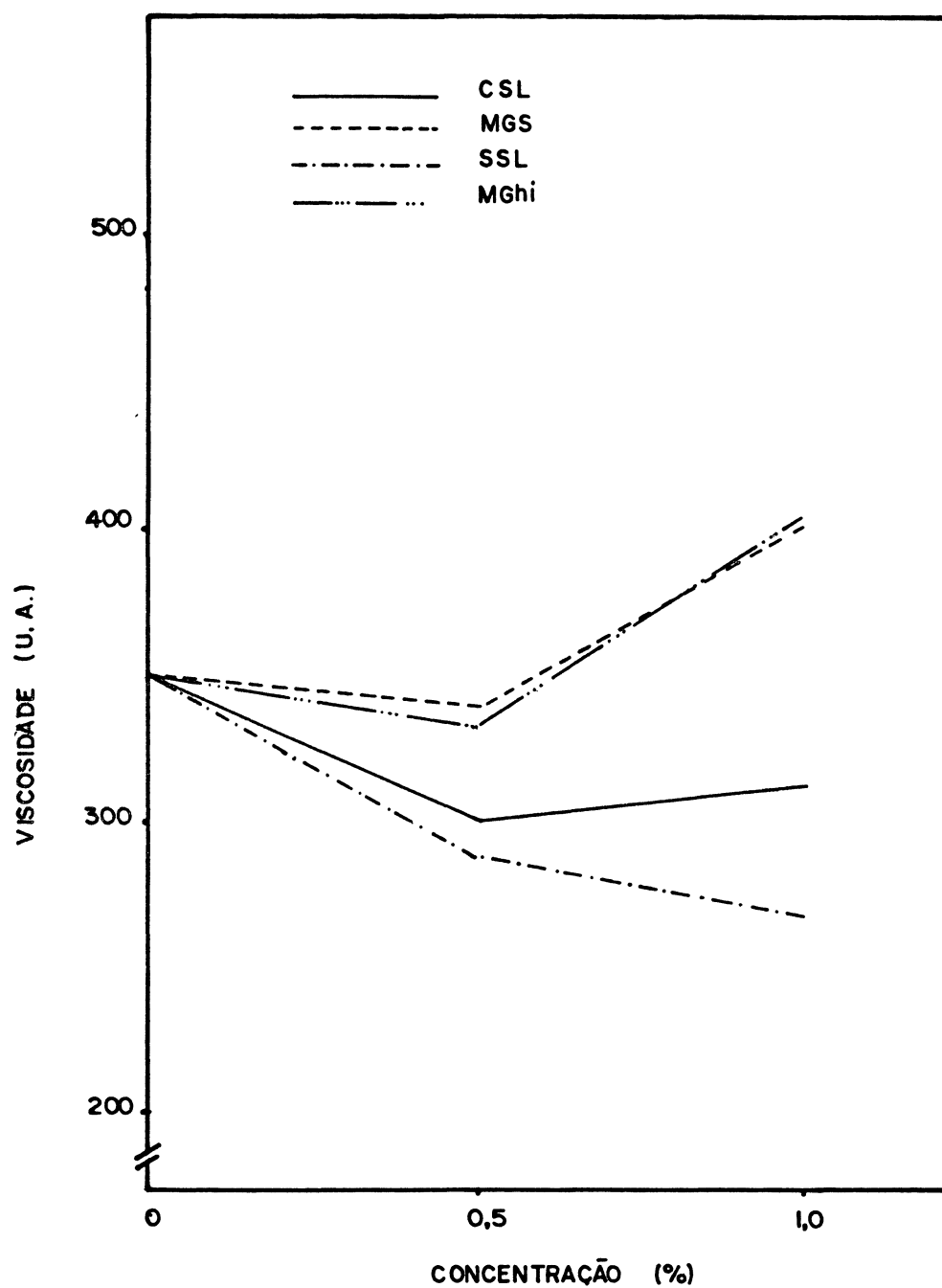
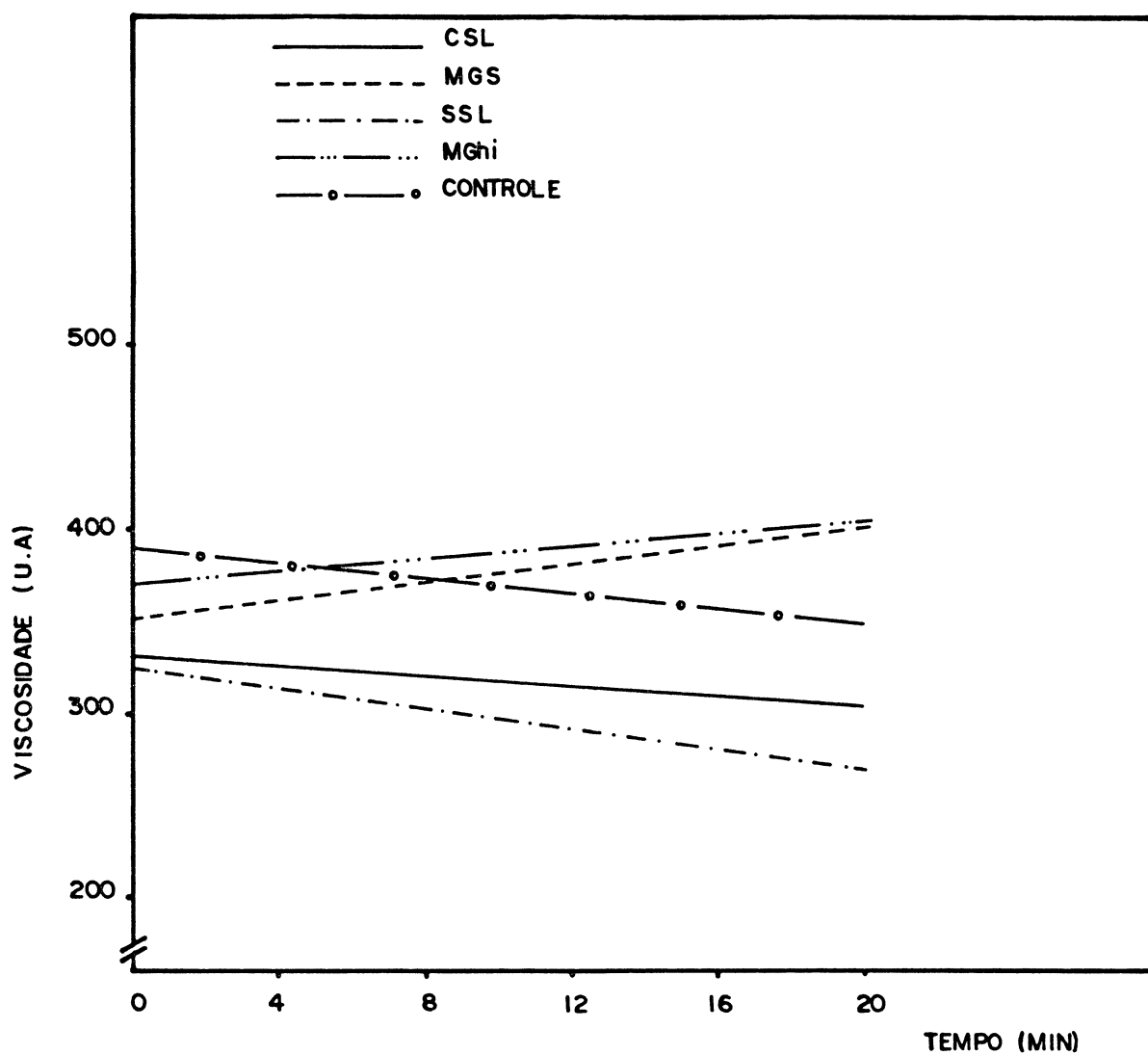


FIGURA 38. COMPORTAMENTO DE PASTAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, DURANTE O COZIMENTO A 95°C, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 1%



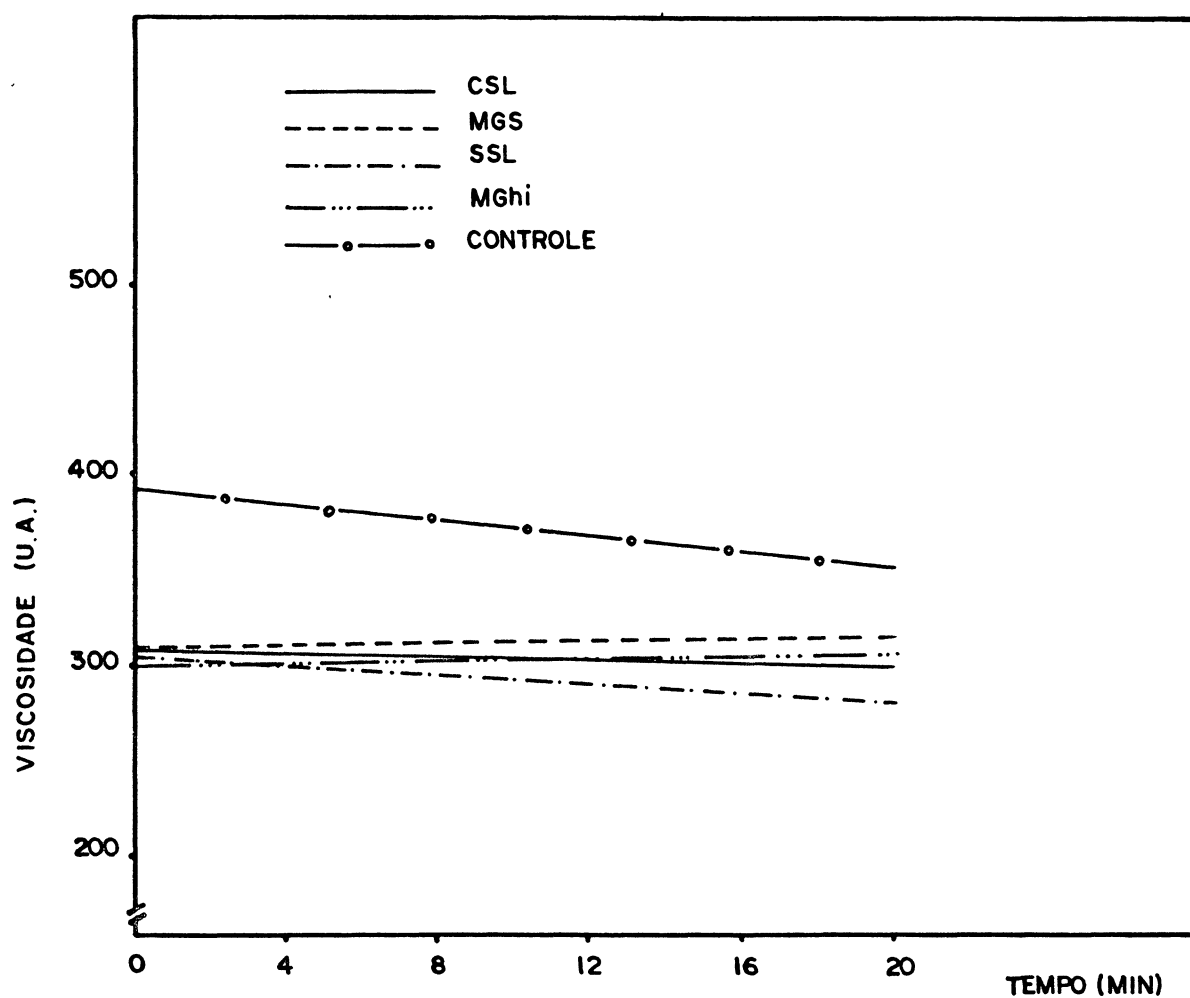
Normalmente, durante o cozimento, uma pasta de amido granular apresenta uma queda de viscosidade, em função do maior rompimento dos grânulos causado pela agitação à temperatura elevada^{90,120}. Embora a viscosidade não seja função apenas do entumescimento do grânulo, o seu rompimento pode causar este efeito. Assim, este resultado é confirmado para o SSL e CSL, e não o é para o MGhi e MGS, que mesmo a um nível baixo de adição (Figura 39) impedem o decréscimo da viscosidade. Portanto, os resultados sugerem que, durante a fase de temperatura constante um novo mecanismo de complexação pode estar se desenvolvendo.

CRUZ & EL-DASH²⁶ encontraram resultados semelhantes para a viscosidade a 95°C após 20 minutos de cozimento, para o amido não-cozido de chuchu, com adição Dimodan PM, aos níveis de 0,5% e 1%. A 1,5% houve uma estabilização dos valores.

4.4.3.4 Viscosidade final a 30°C

A viscosidade final de uma pasta de amido, após o cozimento, está relacionada à retrogradação das moléculas do amido, que novamente formam um agregado, insolúvel em água. Esse fenômeno é resultante da formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de amido que possuem, ao mesmo tempo, grupos hidroxílicos e grupos receptores de hidrogênio. A molécula linear da amilose está mais livre em solução para formar este agregado com outras moléculas. Além disso, sua estrutura permite melhor interação com as demais moléculas. Assim, a retrogradação está relacionada, principalmente com a molécula de amilose³⁰. Entretanto, SCHOCH & FRENCH¹²⁰ postularam que, também a molécula de

FIGURA 39. COMPORTAMENTO DE PASTAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO DURANTE O COZIMENTO A 95°C, COM ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES AO NÍVEL DE 0,5%



amilopectina seria responsável pela retrogradação de géis de amido.

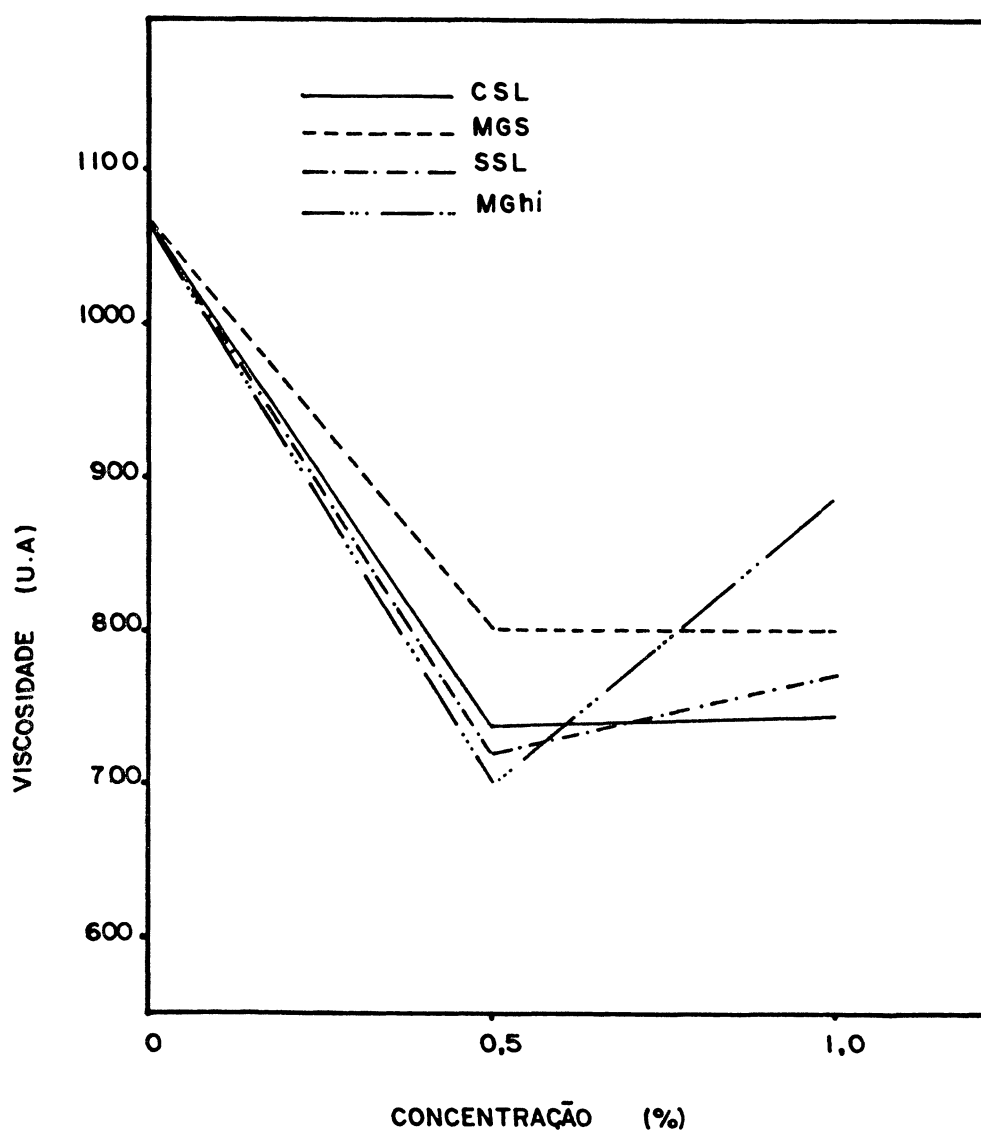
A Figura 40 mostra o efeito de emulsificantes na viscosidade final a 30°C do amido extrusado. Observa-se que todos os emulsificantes causam uma diminuição na viscosidade final, indicando que impedem a recristalização da amilose, uma vez que estão complexados com ela. Este efeito é bem pronunciado a um nível de adição de 0,5%, sendo que, para o MGh₁, em concentração de 1%, há um incremento na viscosidade, em relação aos outros tipos de emulsificantes. O surfactante SSL também apresenta o mesmo efeito, mas em menor grau do que o primeiro. Os demais emulsificantes estudados - MGS e CSL - não apresentam qualquer efeito adicional, na concentração de 1,0%. Entretanto, através da Figura 27, que mostra o efeito da adição de um "excesso" de MGS, pode-se pressupor que, a exemplo das outras propriedades estudadas (viscosidade máxima), uma maior concentração de MGS adicionada também pode causar um aumento na viscosidade final a 30°C do amido de milho extrusado.

Outros autores estudando amidos não-gelatinizados concluíram que, geralmente, há um incremento da viscosidade final em relação ao amido não aditivado^{26,71}.

BECHTEL *et alii*¹⁰ estudaram o efeito da adição de CSL na gelatinização do amido de trigo. Com relação à viscosidade final, houve um aumento razoável dos valores por adição de CSL.

Comparando-se esses resultados, pode-se concluir que há uma diferença de comportamento entre amido crú, de um modo geral, e o amido extrusado, com relação à adição de emulsificantes e seu efeito na viscosidade final a 30°C. Parece que,

FIGURA 40. EFEITO DE EMULSIFICANTES SOBRE A VISCOSIDADE FINAL
A 30°C DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



entretanto, ao adicionar-se quantidades mais altas das emulsificantes MGS e MGhi, os resultados podem ser semelhantes aos relatados por BETCHEL *et alii*¹⁰; CRUZ & EL-DASH²⁶; KROG⁷¹.

4.4.4 EFEITO NA RETROGRADAÇÃO DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

A retrogradação de um gel pode ser definida como uma recristalização das moléculas de amido, sendo a amilose, por sua configuração linear, mais susceptível ao fenômeno do que a amilopectina¹³³. Conforme vai ocorrendo o resfriamento de uma pasta de amido, as cadeias macromoleculares vão tornando-se menos energéticas, permitindo a formação de pontes de hidrogênio entre elas, com conseqüente endurecimento da pasta, formando um gel firme. Pelo envelhecimento, ou por sucessivos ciclos de congelamento, as cadeias começam a interagir mais fortemente entre si, forçando a água a sair do sistema. Este fenômeno é denominado sinerese⁶⁷. Portanto, a sinerese é uma medida indireta da retrogradação, e foi utilizada como base do método aplicado neste trabalho para medir a retrogradação do amido.

As Figuras 41 e 42 apresentam o efeito dos emulsificantes na retrogradação do amido de milho extrusado, ao nível de adição de 0,5% e 1% respectivamente. Os valores correspondentes a altura da fase aquosa liberada estão contidos nos Quadros 29, 30, 31 e 32.

Os emulsificantes mais efetivos em reduzir a retrogradação do amido foram o MGS e o SSL, seguidos do MGhi. De um modo geral à exceção do CSL todos os emulsificantes retardaram o aparecimento da fase aquosa. Os dois primeiros, além de

FIGURA 41. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, AO NÍVEL DE ADIÇÃO DE 0,5%, A UMA TEMPERATURA DE 5°C

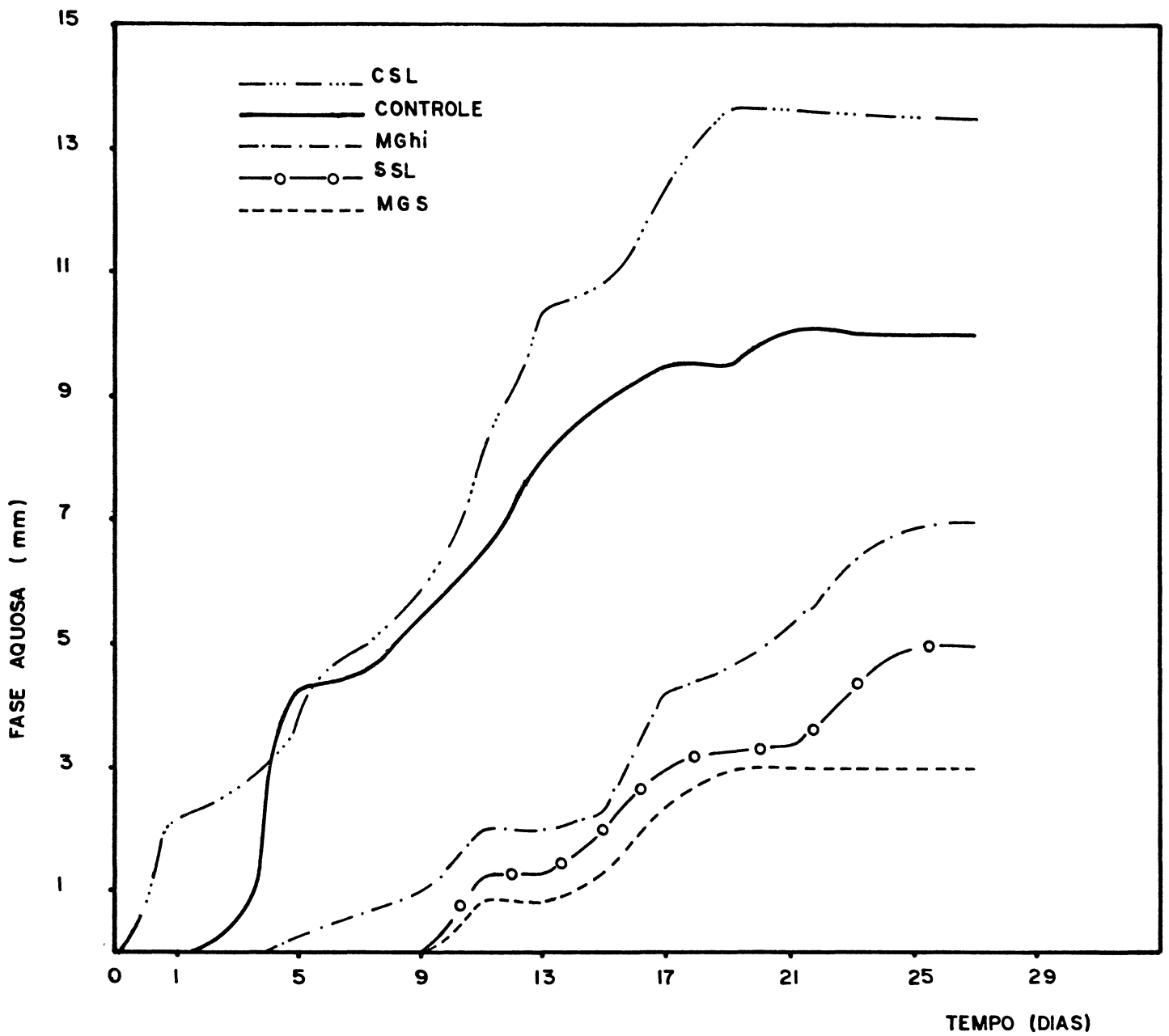
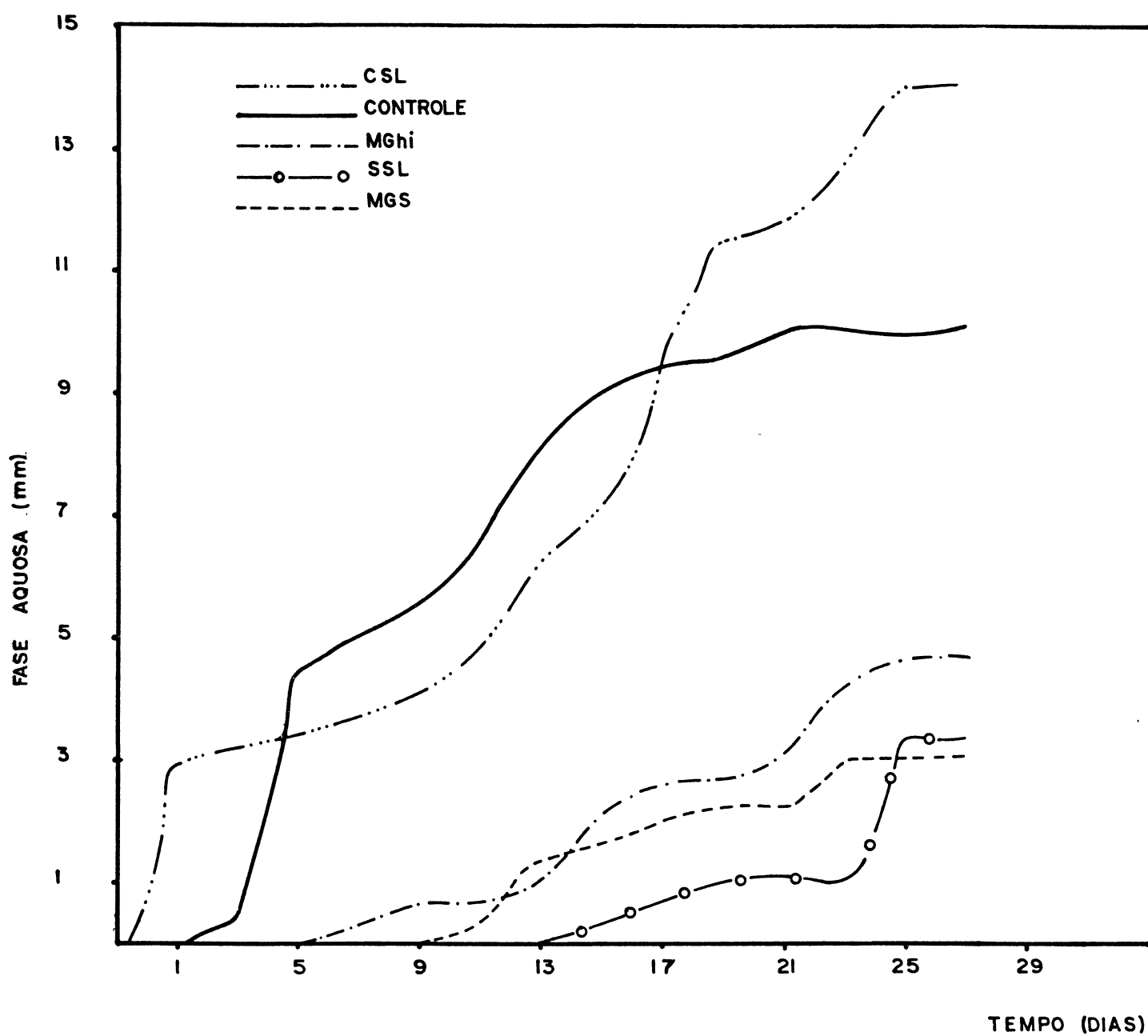


FIGURA 42. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, AO NÍVEL DE ADIÇÃO DE 1,0%, A UMA TEMPERATURA DE 5°C



QUADRO 29. TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MGhi

Concentração (%)	Altura da fase aquosa (mm)												
	Tempo (Dias)												
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
00	-	0,5	4,25	4,5	5,5	6,5	8,0	9,0	9,5	9,5	10	10	10
0,5	-	-	0,33	0,66	1,0	2,0	2,0	2,3	4,3	4,6	5,3	7,0	7,0
1,0	-	-	-	0,33	0,66	0,66	1,0	2,16	2,6	2,6	3,0	4,3	4,6

QUADRO 30. TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MGS

Concentração (%)	Altura da fase aquosa (mm)												
	Tempo (Dias)												
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
0,0	-	0,5	4,25	4,5	5,5	6,5	8,0	9,0	9,5	9,5	10	10	10
0,5	-	-	-	-	-	0,83	0,83	1,3	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0
1,0	-	-	-	-	-	0,33	1,3	1,6	2,0	2,3	2,3	3,0	3,0

QUADRO 31. TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO, ADICIONADAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SSL

Concentração (%)	Altura da fase aquosa (mm)												
	Tempo (Dias)												
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
0,0	-	0,5	4,25	4,5	5,5	6,5	8,0	9,0	9,5	9,5	10	10	10
0,5	-	-	-	-	-	1,3	1,3	2,0	3,0	3,25	3,3	4,3	5,0
1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,7	1,0	1,0	1,0	3,3

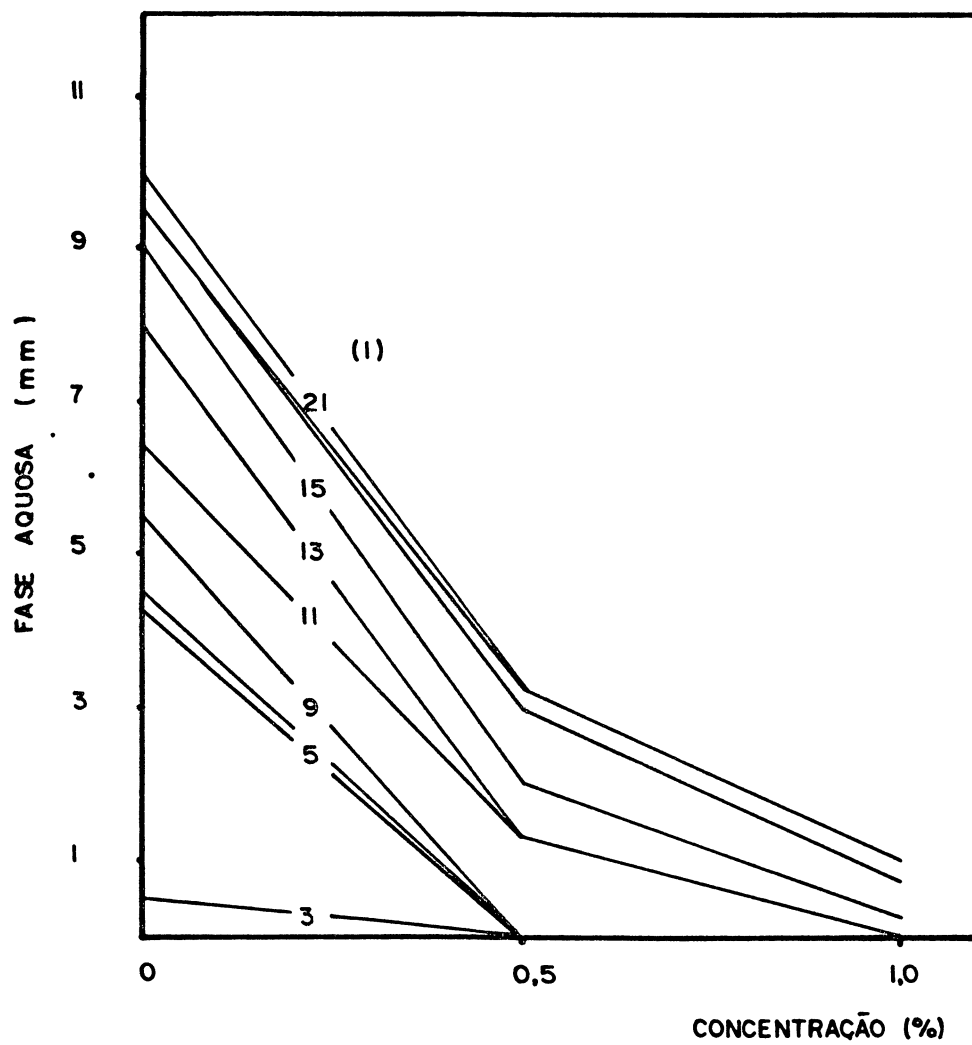
QUADRO 32. TESTES DE RETROGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO,
DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CSL

Concentração (%)	Altura da fase aquosa (mm)												
	Tempo (Dias)												
	1	3	5	8	9	11	13	15	17	19	21	23	25
0,0	-	0,5	4,25	4,5	5,5	6,5	8,0	9,0	9,5	9,5	10	10	10
0,5	2,2	2,6	3,7	4,4	5,8	8,0	10,4	10,8	12,4	13,6	13,4	13,4	13,4
1,0	2,9	3,2	3,4	3,7	4,0	4,8	6,3	7,0	9,4	11,4	11,4	12,8	14

reduzirem a sinerese, retardaram o aparecimento da fase aquosa para o 11º dia, ao nível de 0,5% de adição. A 1%, a fase aquosa dos géis adicionados de SSL começa a aparecer no 15º dia de armazenamento, indicando que o efeito deste emulsificante é maior nesta concentração. Este resultado pode, também, ser observado na Figura 43. No caso dos géis adicionados de MGS, o maior efeito se observa com adição de 0,5%. A 1%, as diferenças não são significativas (Figura 44). O mesmo ocorre com o MGhi, conforme pode ser observado na Figura 45. Entretanto, em um tempo mais longo de armazenamento, a partir de 17 dias, começa a ocorrer uma diferença maior entre os níveis de adição de 0,5% e 1,0%.

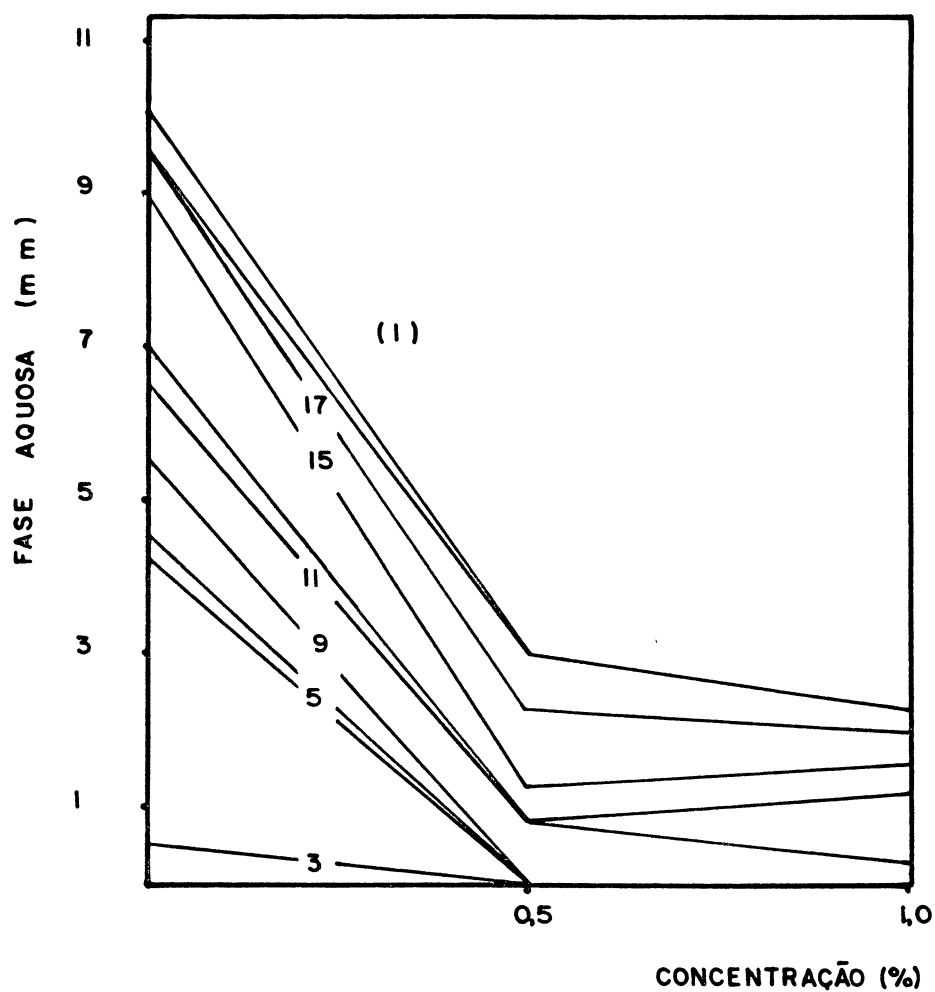
A Figura 46 mostra o efeito do CSL na retrogradação dos géis de amido. Observa-se que os resultados são totalmente diferentes dos apresentados pelos demais emulsificantes: há um aumento da sinerese por adição de CSL a 0,5%, em qualquer tempo de armazenamento. Este efeito é bem pronunciado nos primeiros dias, e o gel continua exudando água, em maior quantidade do que a amostra-controle, mesmo a 1% de adição. Nos 5º e 7º dias, não há uma diferença significativa entre os dois níveis, e a partir daí, com adição do nível mais alto, a sinerese começa a diminuir. É interessante ressaltar que a fase aquosa começa a aparecer já com 1 (um) dia de armazenamento, o que não deveria ocorrer, uma vez que, na amostra-controle, isto acontece ao 3º dia. Esses resultados demonstram que o CSL não é viável para a adição em alimentos formulados, como agente inibidor da retrogradação.

FIGURA 43. EFEITO DO EMULSIFICANTE SSL NA RETROGRADAÇÃO DE GÊIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



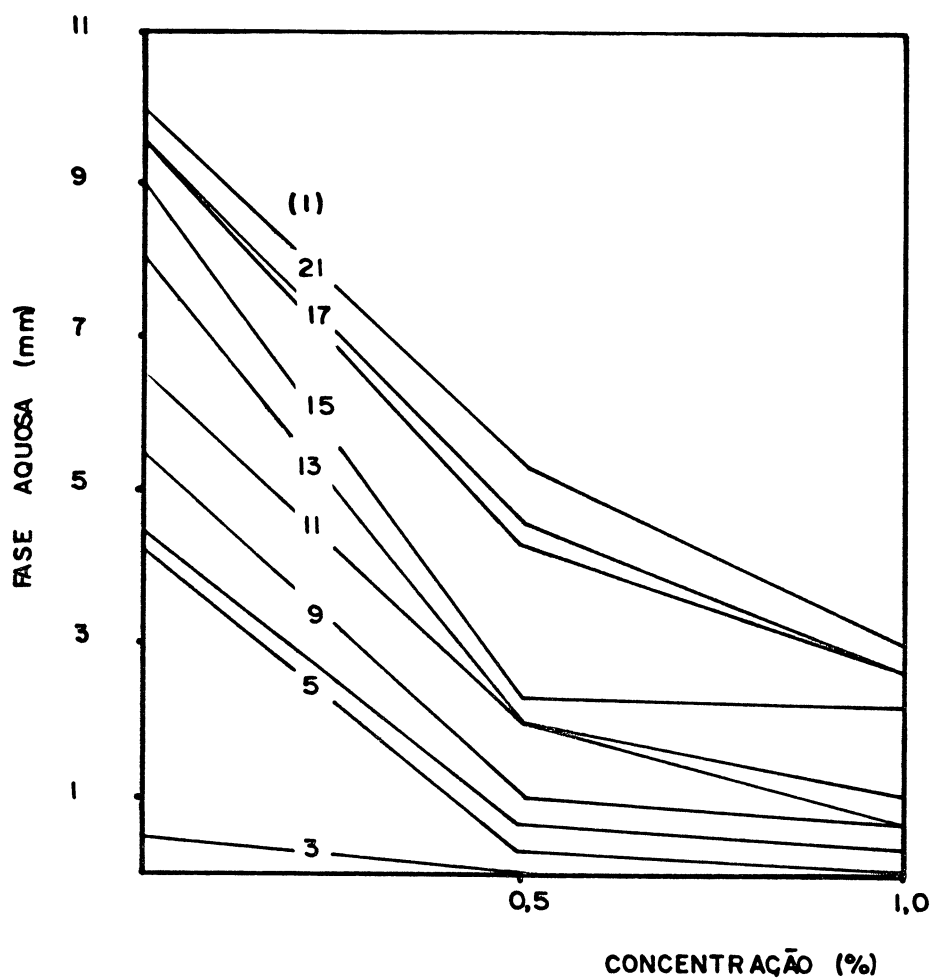
(1) tempo, em dias

FIGURA 44. EFEITO DO EMULSIFICANTE MGS NA RETROGRADAÇÃO DE GÊIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



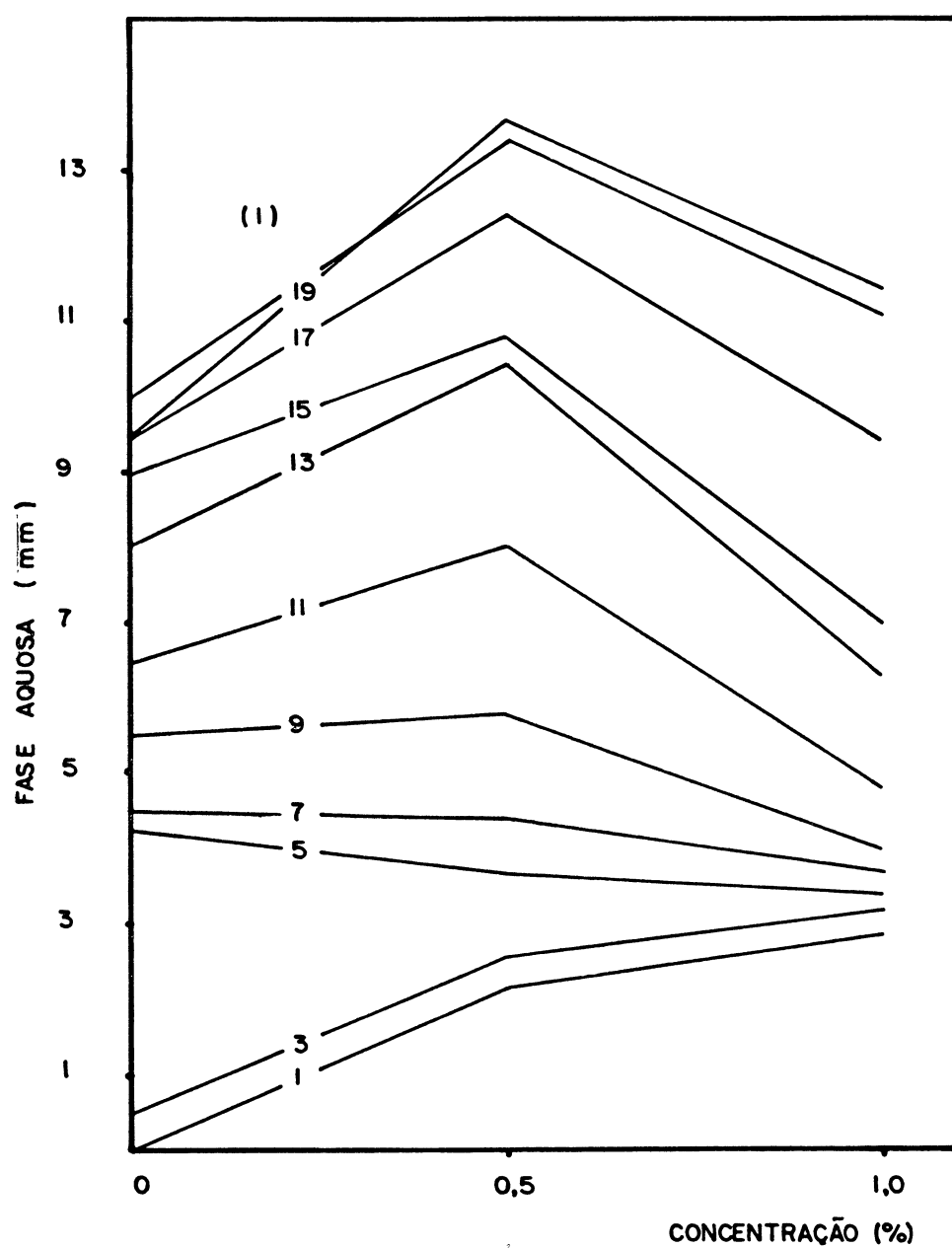
(1) tempo, em dias

FIGURA 45. EFEITO DO EMULSIFICANTE MGhi NA RETROGRADAÇÃO DE GÊIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



(1) tempo, em dias

FIGURA 46. EFEITO DO EMULSIFICANTE CSL NA RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO EXTRUSADO



(1) tempo, em dias

A estrutura molecular do CSL é idêntica a do SSL, com exceção do cátion: no CSL, o cátion é o cálcio, e no SSL, é o sódio. Entretanto, seus efeitos na sinerese dos géis de amido de milho mostraram-se diametralmente opostos. Esta diferença de comportamento pode ser atribuída a uma grande afinidade do cátion sódio pela água, que promove, pela complexação com a amilose, a estabilização do gel. Como o cátion cálcio não apresenta o mesmo grau de afinidade, pode-se esperar que, pela recristalização da amilose ocorra a expulsão da água, com maior intensidade do que a apresentada pelo controle.

4.4.5 EFEITO NA RIGIDEZ DOS GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

O efeito da adição de emulsificantes na rigidez dos géis de amido de milho extrusado estão mostrados na Figura 47 e no Quadro 33. Este parâmetro foi medido em géis armazenados a 5°C em recipientes devidamente vedados. Algumas observações foram feitas, entretanto, eliminando-se esta proteção. Verificou-se que o desenvolvimento da película superficial devida à retrogradação foi diminuído por adição de todos os emulsificantes estudados. Esses resultados não foram apresentados neste trabalho em função da variabilidade das medidas experimentais, causadas por parâmetros não controlados como a umidade relativa do ar.

Em concordância com os demais resultados já apresentados, o emulsificante que causou maior diminuição neste parâmetro foi o MGhi, seguido do SSL, nos dois níveis de adição estudados. O maior efeito verifica-se a 0,5%, porém, a 1% também ocorre uma diminuição significativa da

QUADRO 33. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RIGIDEZ DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

Emulsificante	Rigidez do gel ⁽¹⁾		
	Concentração de emulsificantes		
	0,0%	0,5%	1,0%
MChi	89,0	29,55	27,60
MGS	89,0	52,20	39,21
SSL	89,0	46,60	30,42
CSL	89,0	48,00	44,90

(1) Em unidades de rigidez do gel.

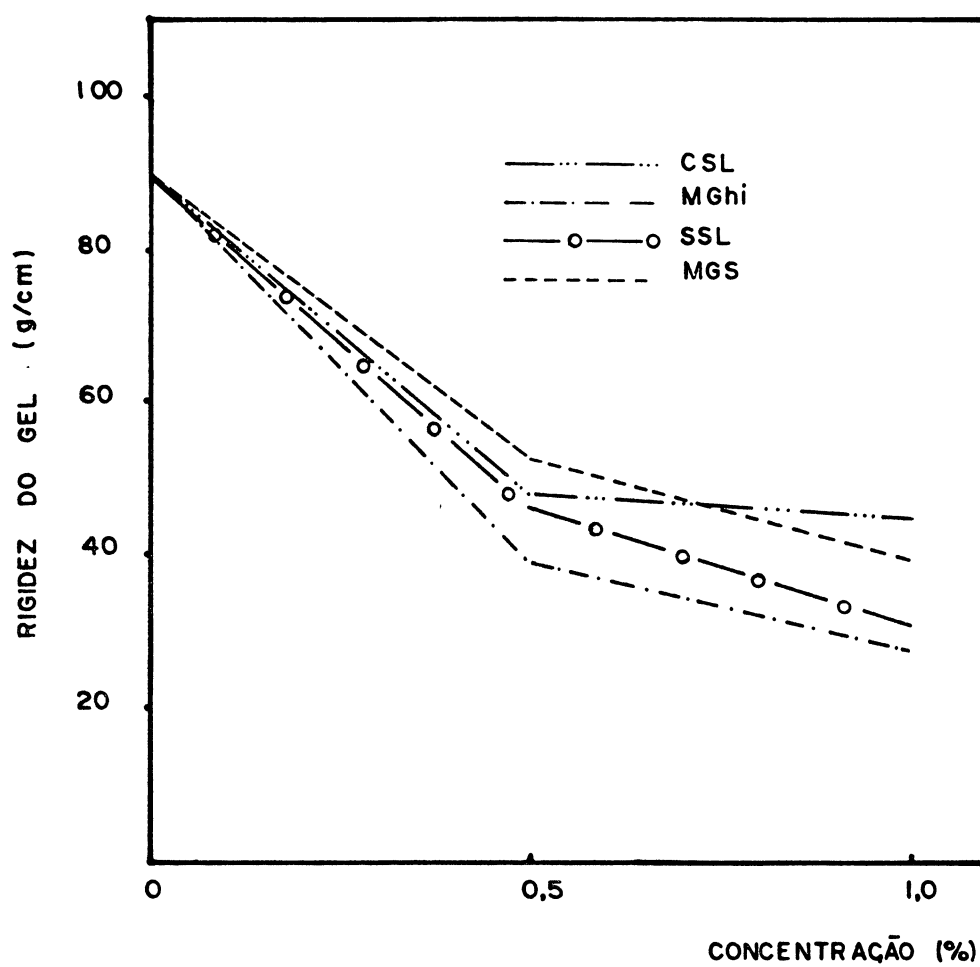
rigidez do gel, com exceção do CSL, cujo efeito quase não varia pelo aumento de concentração.

Esta propriedade funcional do gel é de grande importância na formulação de pudins, onde se deseja uma textura relativamente rígida, e também, macia ao paladar, com a ausência de grumos e da película superficial muito espessa, causada pela retrogradação. Os resultados revelaram que todas essas qualidades podem ser conseguidas por adição de qualquer um dos emulsificantes estudados à exceção do monoglicerídeo na forma de hidrato, que por dificuldade de adição em função do seu estado físico não seria indicado.

OSMAN & DIX¹⁰⁸ estudaram o efeito de gorduras e surfactantes não-iônicos sobre géis de amido de milho granular, com um método similar ao utilizado no presente trabalho. Concluíram que os géis preparados de pastas contendo qualquer um dos surfactantes estudados foram menos firmes do que o controle. Géis de amido de trigo granular adicionados de emulsificantes iônicos e não-iônicos também foram mais macios do que o controle, segundo COLLISON *et alii*²⁰, que justificaram este resultado através da redução da adesão intergranular, ou seja, o surfactante adsorvido tenderia a atuar como uma barreira física nos pontos de contato entre os grânulos, supondo que não houvesse rompimento destes durante o cozimento.

No caso de amido de milho extrusado, e considerando-se que a rigidez do gel também é uma medida indireta da retrogradação, esta é impedida pela formação do complexo amilose-emulsificante, o que pode justificar a redução na rigidez dos géis estudados. A amostra adicionada de um "excesso" de MGS não formou um gel consistente, cuja rigidez não pode ser medida no gelômetro. Este resultado pode dar sustentação à hipótese acima.

FIGURA 47. EFEITO DE EMULSIFICANTES NA RIGIDEZ DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO EXTRUSADO



É importante ressaltar que três propriedades funcionais do amido de milho extrusado podem ser uma medida indireta da retrogradação: a viscosidade a frio (30°C) após o cozimento, os testes de retrogradação baseados na sinerese do gel, e a rigidez do gel. Os resultados obtidos para esses parâmetros mostraram que todos os emulsificantes estudados causaram uma redução dos valores, até o nível de 1% de adição. Com adição de 3,5% de MGS, não houve a formação de um gel consistente, mas, a viscosidade final foi aumentada, indicando que um outro tipo de interação pode ocorrer, que não apenas a recristalização da amilose.

5 CONCLUSÕES

Nos itens abaixo estão relacionadas as conclusões referentes aos dois aspectos desenvolvidos no presente trabalho:

- Extrusão do amido de milho: verificação da influência das variáveis de extrusão em propriedades físicas do produto extrusado.
- Efeito da adição de emulsificantes em propriedades físicas do amido de milho extrusado.

As conclusões, como não poderia deixar de ser em um trabalho experimental, são válidas apenas no âmbito da região experimental estudada.

5.1 EXTRUSÃO DO AMIDO DE MILHO

a) A temperatura de extrusão e a umidade da matéria-prima, esta última em menor grau, são as variáveis mais significantes para as seguintes propriedades físicas do produto extrusado: viscosidade inicial, viscosidade a quente, viscosidade final, índice de absorção de água, índice de solubilidade em água.

b) A viscosidade inicial é máxima para as amostras processadas na região de temperatura e umidade elevadas.

c) A viscosidade a quente e a viscosidade final assumem valores máximos em amostras extrusadas na região de baixas temperaturas de umidade intermediária (22,5%). A tendência, em ambos os casos, é para um aumento das respostas com a umidade, até um nível máximo, para, a partir daí, os valores decrescerem.

d) As maiores respostas para o índice de absorção de água são obtidas quando as variáveis umidade da matéria-prima e temperatura de extrusão estão nos níveis máximos. Nestas condições, o índice de solubilidade em água da amostra extrusada assume valores mínimos.

e) A densidade aparente é afetada apenas pela temperatura de extrusão. Esta resposta diminui com o aumento da temperatura.

f) Para o grau de expansão as variáveis mais significantes são a temperatura de extrusão e o diâmetro da matriz. As maiores respostas são obtidas quando as amostras são extrusadas nos níveis inferiores das variáveis temperatura e diâmetro da matriz.

g) O torque não é influenciado pelas três variáveis estudadas.

5.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE EMULSIFICANTES EM PROPRIEDADES FÍSICAS DO AMIDO DE MILHO EXTRUSADO

a) Dispersão em água: não há uma melhora significativa da dispersão do amido em água por adição dos emulsificantes estudados.

b) Características de pasta:

- a viscosidade inicial de todas as amostras aumenta por adição dos emulsificantes estudados, nas duas concentrações adicionadas, à exceção do MGHi, que leva a uma redução da resposta com adição de 1%;

- a viscosidade máxima no aquecimento é significativamente aumentada por adição dos emulsificantes SSL e MGHi, especialmente ao nível de 1%;

- a adição de emulsificantes não altera significativamente a viscosidade a quente das amostras.

c) Retrogradação:

Correlacionando-se as propriedades físicas estudadas, que indiretamente expressam a retrogradação dos géis de amido - viscosidade final, sinerese e rigidez do gel -, todos os emulsificantes estudados são efetivos em reduzir os efeitos causados pela retrogradação, exceção feita ao CSL, que causa um aumento da sinerese dos géis. O nível de adição recomendado é de 0,5%.

d) Estados Físicos dos Emulsificantes:

Os dois estados físicos dos monoglicerídeos estudados - em pó (MGS) e na forma de hidrato (MGhi) - produzem resultados diferentes quando adicionados ao amido de milho extrusado. Os efeitos causados pelo MGhi, como é de se esperar, são mais significativos, se comparados aos causados pelo MGS.

ABSTRACT

The present work studies the effect of extrusion variables - feed moisture, die diameter, temperature - on physical properties of extruded corn starch, as well as the influence of the additions of emulsifiers on the product functional characteristics. Response surface methodology was employed to obtain the empirical correlation equations among the variables and responses. Temperature was the most important variable following feed moisture. The die diameter was not significantly correlated with paste properties, water absorption and water solubility indexes. The addition of distilled monoglycerides, SSL and CSL (0,5% and 1,0%) generally increased initial viscosity of the samples and decreases retrogradations effects. The exception was CLS, which increased syneresis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.A.C.C. Aproved methods of the American Association of Cereal Chemists. 8.ed. St. Paul, 1983. v.1 e 2.
2. ANDERSON, R.A.; CONWAY, M.F. & PEPLINSKI, A.J. Gelatinization of corn grits by rool cooking, extrusion cooking and steaming. Die Stärke, 22(4): 130-135, 1970.
3. _____.; _____.; PFEIFER, V.F. & GRIFFIN, E.L. Gelatinization of corn grits by rool extrusion cooking. Cereal Sci. Today, 14: 4-8, 1969.
4. A.O.A.C. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 13.ed. Washington, 1980.
5. A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the A.O.C.S. 3.ed. Champaign, 1986. v.1.
6. BAGLEY, E.B. & CHRISTIANSON, D.D. Yield stresses in cooked wheat starch dispersions. Starch, 35(3): 81-86, 1983.
7. BANKS, W. & GREENWOOD, C.T. Starch and its components. Edinburg, Edinburg Univ. Press, 1975.
8. _____.; _____. & THOMSON, J. The properties of amilose as related to the fractionation and subfractionation of starch. Makronal. Chem., 31: 197-273, 1959.
9. BATRES, L.V. & WHITE, D.J. Interaction of amylopectin with monoglycerides in model systems. J. A.O.C.S., 63(12): 1537-1540, 1986.
10. BECHTEL, W.G.; HAMMER, G.E. & PONTE JR., J.G. Effect of calcium stearyl-2 lactylate in bread made with nonfat milk solids of varying baking quality. Cereal Chem., 33: 206-212, 1956.

11. BILIADERIS, C.G.; MAURICE, T.J. & VOSE, J.R. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. J. Food Sci., 45: 1669-1680, 1980.
12. BIRNBAUM, H. The relationship of the physical state of emulsifiers and their efficacy in bread making. The Bakers Digest, 45(3): 22-29, 1971.
13. BOX, G.E.P. & WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum condition. J.R. Statist. Soc., 13: 1-45, 1951.
14. BRASIL. Leis, Decretos, etc. Decreto nº 54.541 de 22.10.64. Compêndio da Legislação de Alimentos. São Paulo, ABIA, 1985.
15. CARLSON, T.L.G.; LARSSON, K.; DINHNGUYEN, N. & KROG, N. A study of the amylose-mono-glyceride complex by Raman spectroscopy. Starch, 31(7): 222-224, 1979.
16. CHEFTEL, J.C. Introduction and conclusion. In: ZEUTHEN, P.; CHEFTEL, J.C.; ERIKSSON, C.; JUL, M.; LENIGER, H.; LINKO, P.; VARELA, G.; VOS, G. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science, 1984. p. 23.
17. CHIANG, Y. & JOHNSON, J.A. Gelatinization of starch in extruded products. Cereal Chem., 54(3): 436-443, 1977.
18. CIACCO, C.F. & CRUZ, R. Fabricação de amido e sua utilização. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152 p.
19. COCHRAN, W.G. & COX, G.M. Experimental designs. 2.ed. New York, J. Wiley, 1957. 611 p.
20. COLLISON, R.; CAMPBELL, J.D. & ELTON, A.H. The effect of surfactants on swelling and gel properties of wheat starch. Chem. and Industry, Oct., 1960.
21. _____. & CHILTON, W.G. Starch gelation as a function of water content. J. Fd. Technol., 9: 309-315, 1974.
22. COLONNA, D.; DOUBLIER, J.L.; MELCION, J.P.; MONREDON, F.de; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. Cereal Chem., 61(6): 538-543, 1984.

23. CONWAY, H.F. Extrusion-cooking of cereals and soybeans, I. Food Prod. Dev., 5(2): 27-31, 1971.
24. _____. Extrusion-cooking of cereals and soybeans, II. Food Prod. Dev., 5(3): 14-17, 1971.
25. _____.; LANCASTER, E.B. & BOOKWALTER, G.N. How extrusion cooking varies product properties. Food Eng., 40(11): 102, 1968.
26. CRUZ, R. & EL-DASH, A.A. Amido de chuchu (*Sechium calule*, Swartz): 2. Efeito de alguns emulsificantes. Bol. SBCTA, Campinas, 18(3): 252-270, 1984.
27. DAVIDSON, V.J.; PATON, D.; DIOSADY, L.L. & LAROCQUE, G. Degradation of wheat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymers. J. Food Sci., 49(2): 453-458, 1984.
28. _____.; _____.; _____. & RUBIN, L.J. A model for mechanical degradation of wheat starch in a single screw extruder. J. Food Sci., 49: 1153-1156, 1984.
29. _____.; _____.; _____. & SPRATT, W.A. Residence time distributions for wheat starch in a single screw extruder. J. Food Sci., 48: 1157-1161, 1983.
30. DEL ROSARIO, R.R. & PONTIVEROS, C.R. Retrogradation of some starch mixtures. Starch, 35(3): 86-92, 1983.
31. DERBY, R.L.; MILLER, B.S.; MILLER, B.F. & TRIMBO, H.B. Visual observation of wheat starch gelatinization in limited water systems. Cereal Chem., 51(5): 702-613, 1975.
32. DESTEFANIS, U.A.; PONTE JR., J.G.; CHUNG, F.H. & RUZZA N.A. Binding of crumb softeners and dough strengtheners during breadmaking. Cereal Chem., 54(1): 13-24,
33. DONOVAN, J.W. Phase transitions of the starch-water system. Biopolymers, 18: 263-275, 1979.
34. DONOVAN, M. & PAPE, E.C. Technological aspects of extruded cereals. In: Cycle C.P.C.I.A., Europe "Extrusion-Cooking in Food" APRIA, Paris, 1977.

35. DOUBLIER, J.L. Rheological studies on starch-flow behaviour of wheat starch pastes. Starch, 33(12): 415-420, 1981.
36. _____.; COLONNA, P. & MERCIER, C. Extrusion and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. Cereal Chem., 63(3): 240-246, 1986.
37. EL-DASH, A.A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: Resource, Theory and Practice. St. Paul, AACC, 1982. p. 1-52.
38. _____.; GONZALES, R. & CIOL, M. Response surface methodology in the control of thermoplastic extrusion of starch. In: JOWITT, R. Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science, 1984. p. 51.
39. ELLIASSON, A.C. Starch gelatinization in the presence of emulsifiers. A morphological study of wheat starch. Starch, 37(12): 411-415, 1985.
40. _____.; CARLSON, G.; LARSSON, K. & MIEZIS, Y. Some effects of starch lipids on the thermal and rheological properties of wheat starch. Starch, 33(4): 130-134, 1981.
41. EMULSIFIERS for the baking industry. Boletim Grinsted Products.
42. EVANS, T.D. An investigation of starch, surfactant interactions using viscosimetry and differential scanning calorimetry. Starch, 38(7): 227-235, 1986.
43. EVANS, D. & HAISMAN, D.R. Rheology of gelatinised starch suspensions. J. Texture studies, 10: 347-370, 1979.
44. FAUBION, J.M. & HOSENEY, R.C. High-temperature short-time extrusion cooking of wheat starch and flour. I. Effect of moisture and flour type on extrudate properties. Cereal Chem., 59(6): 529-533, 1982.
45. _____. & _____. High-temperature short-time extrusion cooking of wheat starch and flour. II. Effect of protein and lipid on extrudate properties. Cereal Chem., 59(6): 533-537, 1982.

46. FOSTER, J.F. Physical properties of amylose and amylopectin in solution. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1965. v.1; p. 349.
47. GERMANI, E. Retrogradação de géis de amido de milho: influência de açúcares, lípidos e tipos de amido. Campinas, 1981. Tese. Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
48. GHIASI, K.; HOSENEY, R.C. & VARRIANO-MARSTON, E. Gelatinization of wheat starch. I. Excess-water systems. Cereal Chem., 59(2): 81-85, 1982.
49. _____.; _____. & _____. Gelatinization of wheat starch. III. Comparison by differential scanning calorimetry and light microscopy. Cereal Chem., 59(4): 258-262, 1982.
50. _____.; VARRIANO-MARSTON, E. & HOSENEY, R.C. Gelatinization of wheat starch. II. Starch surfactant interaction. Cereal Chem., 59(2): 86-88, 1982.
51. _____.; _____. & _____. Gelatinization of wheat starch. IV. Amylograph viscosity. Cereal Chem., 59(4): 262-265, 1982.
52. GILBERT, G.A. & SPRAGG, S.P. Iodimetric determination of amylose. In: WHISTLER, R.L. Methods in carbohydrate chemistry. New York, Academic Press, 1964. v.4, p. 168.
53. GOMEZ, M.H. & AGUILERA, J.M. Changes in the starch fraction during extrusion-cooking of corn. J. Food Sci., 48(2): 378-381, 1983.
54. _____. & _____. A physicochemical model for extrusion of corn starch. J. Food Sci., 49(1): 40-43, 1984.
55. GONZALEZ, R.J.; TORRES, R.L. & DE GREEF, D.M. Algunos aspectos operacionales en la extrusion de almidon de maiz. Rev. Inst. Tecnol. Alim., 4(1): 103-110, 1986.
56. GRAY, V.M. & SCHOCH, T.J. Effects of surfactants and fatty adjuncts on the swelling and solubilization of granular starches. Die Stärke, 14(7): 239-246, 1962.

57. GREENWOOD, C.T. Starch. In: POMERANZ, Y., ed. Advances in cereal science and technology. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1976. v.1, p. 119.
58. _____. The molecular properties of the components of starches. Starch, 12(6): 169-174, 1960.
59. GROSSMANN, M.V.E. Efeito da extrusão termoplástica na gelatinização do amido de mandioca, visando a produção de álcool. Campinas, 1986. 111 p. Tese. Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
60. GUIDELINES for the uses of esterlac-E and esterlac-V. Boletim Técnico Sínteses.
61. HARPER, J.M. Extrusion of foods. Boca Raton, CRC Press, 1981. 2 v.
62. _____. Food extrusion. CRC Critical Reviews in Food Sci. and Nutrition: 155-215, 1979.
63. _____. Recent applications and research perspectives in the field of extrusion cooking. In: ZEUTHEN, P.; CHEFTEL, J.C.; ERIKSSON, C.; JUL, M.; LENINGER, H.; LINKO, P.; VARELA, G.; VOS, G. Thermal processing and quality of foods. London. Elsevier Applied Science, 1984. p. 25.
64. HAUCK, B.W. Control of process variables in extrusion cooking. Cereal Foods World., 26(4): 170-173, 1981.
65. HOOVER, R. & HADZIYEV, D. The effect of monoglycerides on amylose complexing during a potato granule process. Starch, 33(10): 346-355, 1981.
66. _____. & _____. Effect of monoglyceride on some rehydrating properties of potato granules. Starch, 34(5): 152-158, 1982.
67. HOSENEY, C.R. Principles of cereal science technology. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1986. p. 327.
68. KIM, K. & HAMDY, M.K. Depolymerization of starch by high pressure extrusion. J. Food Sci., 52(5): 1387-1390, 1987.

69. KIM, Y.J. & ROBINSON, R.J. Effect of surfactants on starch. Starch, 31(9): 293-300, 1979.
70. KROG, N. Amylose complexing effect of food grade emulsifiers. Die Stärke, 23(6): 206-210, 1971.
71. _____. Influence of food emulsifiers on pasting temperature and viscosity of various starches. Die Stärke, 25(1): 22-27, 1973.
72. _____. Interactions between water and surface active lipids in food systems. In: DUCKWORTH, R.B., ed. Water relations of foods. London, Academic Press, 1975. p. 587.
73. _____. & LARSSON, K. Phase behavior and rheological properties of aqueous systems of industrial distilled monoglycerides. Chem. Phys. Lipids, 2: 129-143, 1968.
74. _____. & LAURIDSEN, J.B. Food emulsifiers and their associations with water. In: FRIBERG, S. Food emulsions. New York, Marcel Dekker, 1976. p. 67.
75. _____. & NYBO-JENSEN, B. Interaction of monoglycerides in different physical states with amylose and their anti-firming effects in bread. J. Food Tech., 5(1): 77-87, 1970.
76. _____. Theoretical aspects of surfactants in relation on their use in breadmaking. Cereal Chem., 58(3): 158-164, 1981.
77. KUGIMIYA, M.; DONOVAN, J.W. & WONG, R.Y. Phase transitions of amylose-lipid complexes in starches: a calorimetric study. Starch, 32(8): 265-270, 1980.
78. LAGENDIJK, J. & PENNING, H.J. Relation between complex formation of starch with monoglycerides and the firmness of bread. Cereal Sci. Today, 15(10): 354-356, 1970.
79. LARSSON, K. Inhibition of starch gelatinization by amylose-lipid complex formation. Starch, 32(4): 125-126, 1980.
80. LAUNAY, B.; DOUBLIER, J.L. & CUVELIER, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In: MITCHELL, J.R. & LEDWARD, D.A. Functional properties of food macromolecules. New York, Elsevier Applied Science, 1986. p. 1.

81. LAUNAY, B. & KONE, T. Twin-screw extrusion cooking of corn starch: flow properties of starch pastes. In: ZEUTHEN, P.; CHEFTEL, J.C.; ERIKSSON, C.; JUL, M.; LENIGER, H.; LINKO, P.; VARELA, G.; VOS, G. Thermal processing and quality of foods. London, Elsevier Applied Science, 1984. p. 54.
82. LAWTON, B.T.; HENDERSON, G.A. & DERLATKA, E.J. The effects of extruder variables on the gelatinization of corn starch. Can. J. Chem. Eng., 50(2): 168-172, 1972.
83. LEACH, H.W. Gelatinization of starch. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1965. v.1; p. 289-307.
84. LINKO, P.; COLONNA, P. & MERCIER, C. High-temperature, short-time extrusion cooking. In: POMERANZ, Y., ed. Advances in cereal science and technology. St. Paul, A.A.C.C., 1981. v.4, p.145.
85. LONGLEY, R.W. & MILLER, B.S. Note on the relative effects on monoglycerides on the gelatinization of wheat starch. Cereal Chem., 48(1): 81-85, 1971.
86. LUND, D. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. CRC Critical Reviews Food Sci. Nutrition, 20(4): 249-273, 1984.
87. MANINGAT, C.C. & JULIANO, B.O. Starch lipids and their effect on rice starch properties. Starch, 32(3): 76-82, 1980.
88. MANNERS, D.J. Some aspects of structure of starch. Cereal Foods World, 30(7): 461-467, 1985.
89. MASON, W.R. & HOSENEY, R.C. Factors affecting the viscosity of extrusion-cooked wheat starch. Cereal Chem., 63(5): 436-441, 1986.
90. MAZURS, E.G.; SCHOCH, T.J. & KITE, F.E. Graphical analysis of the Brabender viscosity curves of various starches. Cereal Chem., 34(3): 141-152, 1957.
91. MEDCALF, D.G.; YOUNGS, V.L. & GILLES, K.A. Wheat starches. II. Effect of polar and nonpolar lipid fractions on pasting characteristics. Cereal Chem., 45(1): 88-94, 1968.

92. MELVIN, M.A. The effect of extractable lipid on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. J. Sci. Food Agric., 30: 731-738, 1979.
93. MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GREBAUT, J. & GUERIVIERE, J.F. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. Cereal Chem., 57(1): 4-9, 1980.
94. _____. Comparative modifications of starch and starchy products by extrusion cooking and drum-drying. In: _____. Pasta and extrusion cooked foods. London, Elsevier Applied Science, 1986. p. 120.
95. _____. Effect of extrusion-cooking on potato starch using a twin screw french extruder. Starch, 29(2): 48-52, 1977.
96. _____. & FEILLET, P. Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. Cereal Chem., 52(3): 283-297, 1975.
97. MEUSER, von F.; LENGERICH, B.V. & KOHLER, F. The influence of extrusion parameters on functional properties of wheat starch. Starch, 34(11): 366-372, 1982.
98. MIERS, R.R. & KNAUSS, C.J. Mechanical properties of starch pastes. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1965. v.1, p. 393.
99. MIKUS, F.F.; HIXON, R.M. & RUNDLE, R.E. The complexes of fatty acids with amylose. J. Am. Chem. Soc., 68(6): 1115-1123, 1946.
100. MILLER, B.S.; DERBY, R.I. & TRIMBO, M.B. A pictorial explanation for the increases in viscosity of a heated wheat starch water suspension. Cereal Chem., 50(3): 271-280, 1973.
101. MITCHELL & ZILMANN, E. The effect of fatty acids on starch and flour viscosity. Trans. Am. Assoc. Cereal Chem., 9(1): 64-79, 1951.
102. MONOGLICERÍDEOS destilados. Boletim Grinsted Products.

103. MOORTHY, S.N. Effects of different types of surfactants on cassava starch properties. J. Agric. Food Chem., 33(6): 1227-1232, 1985.
104. MORRIS; V.J. Gelation of polysaccharides. In: MITCHELL, J.R. & LEDWARD, D.A. Functional properties of food macromolecules. London, Elsevier Applied Science, 1986. p. 121.
105. MYERS, R.H. Response surface methodology. Boston, Alin and Bacon, 1971. p. 126-95.
106. OLKKU, J.; HAGQUIST, A. & LINKO, P. Steady-state modeling of extrusion cooking by RSM. In: JOWITT, R., ed. Extrusion cooking technology. London, Elsevier Applied Science, 1984. p. 27.
107. _____. & RHA, C. Gelatinization of starch and wheat flour starch: a review. Fd. Chem., (3): 293-317, 1978.
108. OSMAN, E.M. & DIX, M.R. Effects of fat and nonionic surface-active agents on starch pastes. Cereal Chem., 37(4): 464-475, 1960.
109. _____.; LEITH, S.J. & FLES, M. Complexes of amylose with surfactants. Cereal Chem., 38: 449-463, 1961.
110. _____. Starch in food industry. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1967. v.2, p. 163.
111. OTT, M. & HESTER, E.G. Gel formation as related to concentration of amylose and degree of starch swelling. Cereal Chem., 42: 476-484, 1965.
112. OWUSU-ANSAH, J. & VAN DER VOORT, F.R. Textural and microstrutural changes in corn starch as a function of extrusion variables. Can. Inst. Food Sci. Technol., 17(2): 65-70, 1984.
113. _____.; _____. & STANLEY, D.W. Physicochemical changes in corn starch as a function of extrusion. Cereal Chem., 60(4): 319-324, 1983.

114. PATTON, D. & SPRATT, W.A. Component interactions in the extrusion cooking process: influence of process conditions on the functional viscosity of the wheat flour system. J. Food Sci., 49(5): 1380-1385, 1984.
115. RADLEY, J.A. Industrial uses of starch and its derivatives. London, Applied Science Publishers, 1976. p. 51.
116. ROSSEN, J.L. & MILLER, R. Food extrusion. Food Technol., 27(8): 46-93, 1973.
117. SALAY, E. Produção, caracterização e propriedades de pasta de amido fosfatado obtido por extrusão. Campinas, 1985. 90 p. Tese. Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
118. SALCES RUIZ, F. Estudo do efeito das características e teor de amido e proteína nas propriedades dos produtos extrusados. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1986. 30 p. (não publicado)
119. SCHIRMER, M.A. Amido fosfatado: obtenção, propriedades e efeito de ingredientes na sua viscosidade. Campinas, 1982. 128 p. Tese. Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
120. SCHOCH, T.J. & FRENCH, D. Studies on bread staling. I. The role of starch. Cereal Chem., 24: 231-249, 1971.
121. _____. Starch in bakery products. Bakers Dig., 39(2): 48-57, 1965.
122. _____. & WILLIAMS, C.B. Absorption of fatty acids by the linear component of corn starch. J. Am. Chem. Soc., 66: 1232-1233, 1944.
123. SCHUSTER, G. & ADAMS, W.F. Emulsifiers as additives in bread and fine baked products. In: POMERANZ, Y. Advances in cereal science and technology. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1984. v.6, p.139.
124. SENOUCI, A. & SMITH, A.C. The extrusion cooking of potato starch material. Starch, 38(3): 78-82, 1986.
125. SMITH, O.B. Why extrusion cooking? Cereal Foods World, 21(1): 4-8, 1976.

126. SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches.
In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1967. p. 569.
127. STRANDINE, E.J.; CARLIN, G.T.; WERNER, G.A. & HOPPER, R.P.
Effect of monoglycerides on starch flour, and bread:
a microscopic and chemical study. Cereal Chem., 28:
449-462, 1951.
128. TAMSTORF, S. Emulsifiers for bakery and starch products.
In: GRINSTEAD SYMPOSIUM, Beijing, 1983. Beijing,
Grinstead, 1983. p. 27.
129. TENNEY, W. & VAN VACTOR. Effect of emplex on starches.
In: The effects of sodium stearyl-2-lactylate (SSL),
on paste viscosity of food starches (1968 Meeting)
Joint Meeting A.O.C.S. and A.A.C.C., 4., April, 1968.
130. UNITED STATES. Patent n^o 4,575,395. Coated pregelatinized
starch and process for producing the same. Mar.11,
1986.
131. VAN LONKHUYSEN, H. & BLANKESTIJN, J. Influence of mono-
glycerides on the gelatinization and enzymatic breakdown
of wheat and cassava starch. Die Stärke, 28(7): 227-233,
1976.
132. _____. & _____. Interaction of monoglycerides with starches.
Die Stärke, 26(10): 337-342, 1974.
133. WATSON, S.A: Determination of the rate of starch retro-
gradation. In: SMITH, R.J. & BEMILLER, J.N. Methods in
carbohydrate Chemistry. New York, Academic Press, 1964.
p. 150.
134. _____. Manufacture of corn and milo starches. In: WHISTLER,
R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: chemistry and technology.
New York, Academic Press, 1967. v.2, p. 1.
135. WILLIAMS, M.A.; HORN, R.G. & RUGULA, R.P. Extrusion-an in
depth look at a versatile process. 1. Food Eng., 49(9):
99, 1977.
136. WONG, R.B.K. & LELIEVRE, J. Rheological characteristics
of wheat starch pastes measured under steady shear
conditions. J. Appl. Polymer. Sci., 27: 1433, 1982.

137. YASUMATSU, K. & MORITAKA, S. Changes of characteristics of starch during gelatinization in the presence or absence of fatty acid. J. Food Sci., 29(2): 198-202, 1974.

138. ZELEZNAK, K.; & HOSENEY, R.C. Role of water in the retrogradation of wheat starch and bread crumb. Cereal Chem., 63(5): 407-411, 1986.