

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Paula Thamara Goecking Gomes

**PRODUÇÃO DE AMIDO RESISTENTE MISTO POR
EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO EM BISCOITO
CREAM CRACKER SEM GLÚTEN**

Diamantina

2020

Paula Thamara Goecking Gomes

**PRODUÇÃO DE AMIDO RESISTENTE MISTO POR
EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO EM BISCOITO
CREAM CRACKER SEM GLÚTEN**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestra.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schmiele

Diamantina

2020

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G633p Gomes, Paula Thamara Goecking
Produção de amido resistente misto por extrusão termoplástica e aplicação em biscoito cream cracker sem glúten / Paula Thamara Goecking Gomes, 2020.
126 p.: il.

Orientador: Marcio Schmiele

Dissertação (Mestrado– Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2020.

1. Complexo amilose-lipídeo. 2. Esterificação. 3. Retrogradação. 4. Biscoito cream cracker. 5. Fibra alimentar. 6. Doença celíaca I. Titon, Miranda. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 641.563

Ficha Catalográfica – Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária: Viviane Pedrosa – CRB6/2641

PAULA THAMARA GOECKING GOMES

**PRODUÇÃO DE AMIDO RESISTENTE MISTO POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA E
APLICAÇÃO EM BISCOITO CREAM CRACKER SEM GLÚTEN**

Dissertação apresentada ao
MESTRADO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS,
nível de MESTRADO como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRA EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Orientador (a): Prof. Dr.
Marcio Schmiele
Data da aprovação: 14/07/2020

Prof. Dr. MARCIO SCHMIELE - UFVJM

Prof^a. Dr.^a THAIS DE SOUZA ROCHA - UEL

Prof^a. Dr.^a FERNANDA ORTOLAN - IFSP

DIAMANTINA



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Schmiele, Servidor**, em 14/07/2020, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thais de Souza Rocha, Usuário Externo**, em 15/07/2020, às 13:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA ORTOLAN, Usuário Externo**, em 15/07/2020, às 14:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0128238** e o código CRC **F159262B**.

15/07/2020

SEI/UFVJM - 0128238 - Documento

Referência: Processo nº 23086.007521/2020-42

SEI nº 0128238

Dedico este trabalho à minha família, grande colaboradora e incentivadora dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por toda sabedoria confiada a mim, permitindo que eu obtivesse mais essa conquista.

Aos meus pais, Lucimar Goecking e Vanderlúcio Gomes, que sempre fizeram questão passar amor, carinho e me apoiar nos meus sonhos, se cheguei onde estou devo a vocês.

À toda minha família, que sempre me incentiva e me fornece os muitos momentos de alegria.

Ao meu orientador Marcio Schmiele, pela dedicação, carinho, compreensão, incentivo e ser o provedor de todo o conhecimento que adquiri nessa caminhada.

Aos meus amigos de Diamantina, Bruna Sanches e sua família, Bruna Figueiredo, Luana Aguiar, Igor Reis, Amanda Lélis, Nayara Zille, Paula Castro, Mariana Silveira e muitos outros, que estiveram ao meu lado durante esses anos, compartilhando momentos inesquecíveis nesta cidade maravilhosa, amo vocês.

À Letícia de Moraes e companheiros de laboratório, por compartilhar a rotina, conhecimento, ajuda e refeições, com vocês foi tudo mais fácil.

Aos meus amigos, Taynara Lima, Isabela Schuffner, Laiza Moreira, Ícaro Reis, Everton Miranda e muitos outros que moram longe mas nunca deixaram de demonstrar o amor e carinho e ter momentos especiais.

Aos meus professores, ao PPGCTA, ao ICT e à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), pelo apoio institucional e além disso ser minha casa e proporcionar muito aprendizado.

À Unicamp, à Maria Teresa Clerici, à Ulliana Sampaio e à Gabriela de Oliveira, pela parceria para desenvolvimento desta pesquisa.

Pelo apoio financeiro, à FAPEMIG (bolsa de estudo de identificador 13100), à CAPES (código de financiamento 001), ao CNPq (projeto Universal – protocolo 424938/2016-2 e bolsa de estudos de processo 800317/2018-1).

Aos laboratórios de Engenharia química/ICT por permitir o uso do espectrofotômetro (FTIR) e LMMA pelo uso do difratômetro (DRx) e microscópio eletrônico.

À Cargill pela doação do amido de milho.

À banca examinadora, pelas correções e sugestões.

De coração, meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

O amido é o ingrediente alimentar mais utilizado na indústria de alimento, principalmente pelas características de ser natural, abundante e de baixo custo. O amido resistente não é digerido no trato gastrointestinal superior por ser resistente a hidrólise pelas enzimas amilolíticas, sendo fermentado no cólon, liberando ácidos graxos de cadeias curtas. Esse comportamento durante a digestão caracteriza o amido resistente como fibra alimentar solúvel, despertando o interesse por sua utilização devido aos benefícios à saúde. O amido resistente nativo é instável às condições de processamento como variações de temperatura e pH, umidade, pressão e força cisalhante. A extrusão termoplástica tem as vantagens de ser um processo rápido e não gerar efluentes, funcionando como um reator para as reações físico-químicas, operando a baixa umidade e altas temperaturas. Os diferentes métodos e processamentos alteram as propriedades funcionais do amido resistente sendo muito importante o estudo para definir as propriedades físico-químicas e o comportamento na matriz alimentar. Fibras alimentares tradicionais não são bem aceitas sensorialmente por tornar os produtos coesos, densos, menos saborosos e resultar em uma aparência escura. Por outro lado, o amido resistente não altera o sabor, tem cor branca e partículas pequenas, sendo capaz de melhorar a textura do produto e melhorando a sensação na boca. Produtos sem glúten são conhecidos por apresentarem baixa aceitabilidade sensorial e perfil nutricional deficiente, influenciando na qualidade de vida de celíacos. O uso do amido resistente pode aumentar a ingestão de fibras por esses indivíduos e melhorar a qualidade dos produtos sem glúten. Para desenvolver alimentos sem glúten é necessário à utilização de ingredientes capazes de promover as características da rede de glúten. Os hidrocoloides são capazes de melhorar a coesão e o comportamento viscoelástico de massas sem glúten através da formação de géis. Dos produtos de panificação o mais consumido pelos celíacos é o biscoito, representando a maior fonte de carboidratos. Visto os desafios da indústria, o objetivo deste trabalho foi produzir amido resistente tipo misto, e avaliar a sua aplicação em biscoitos cream cracker sem glúten e sua interação com outros hidrocoloides. Foi realizada a produção de amido resistente misto pelo processo de extrusão termoplástica utilizando um Planejamento de Misturas Simplex Centroide com três variáveis independentes (ácidos butírico, láurico e esteárico). As variáveis dependentes avaliadas foram propriedades de pasta e propriedades físico-químicas. A extrusão termoplástica demonstrou ser capaz de realizar a dextrinização das cadeias de amido, facilitando a formação dos amidos resistentes de diferentes tipos. A ausência de cruz de malta no amido extrusado indica a total gelatinização do amido e com isso, a possível formação de amido resistente retrogradado (tipo 3). A espectroscopia no infravermelho

mostra que ocorreu esterificação entre o amido e os ácidos, formando amido resistente do tipo 4. A difração de raio-x mostrou que ocorreu a formação do amido resistente do tipo 5 através da alteração na cristalinidade do tipo A para o tipo V. O ponto otimizado foi definido para produzir o maior teor de amido resistente, determinado em níveis codificados em 0,44 de ácido butírico e 0,56 de ácido esteárico com um rendimento de 27,40 % de amido resistente misto. Para avaliar o comportamento de hidrocoloides para produção de biscoitos cream cracker sem glúten foi realizado um Planejamento de Misturas Simplex Centróide com três variáveis independentes (amido resistente misto, goma xantana e ágar) em substituição à farinha de arroz. As variáveis dependentes analisadas foram atividade de água, umidade, volume específico, dureza e fraturabilidade, cor instrumental e medidas das dimensões dos biscoitos. O ponto otimizado foi definido para produzir biscoitos de qualidade, determinado em níveis codificados em 0,86 de amido resistente e 0,14 de goma xantana. O biscoito elaborado apresentou aumento no volume específico e na presença de fibras alimentares.

Palavras-chaves: Complexo amilose-lipídeo. Esterificação. Retrogradação. Biscoito cream cracker. Fibra alimentar. Doença celíaca.

ABSTRACT

Starch is the most widely used food ingredient in the food industry, mainly due to its characteristics of being natural, abundant and low cost. Resistant starch is not digested in the upper gastrointestinal tract because it is resistant to hydrolysis by amylolytic enzymes, being fermented in the colon, releasing short-chain fatty acids. This behavior during digestion characterizes resistant starch as soluble dietary fiber, arousing interest in its use due to its health benefits. Native resistant starch is unstable under processing conditions such as temperature and pH changes, moisture content, pressure and shear force. Thermoplastic extrusion has the advantages of being a fast process and does not generate effluents, working as a reactor for physicochemical reactions, operating at low moisture and high temperatures. The different methods and processes alter the functional properties of the resistant starch and the study is very important to define the physical-chemical properties and the behavior in the food matrix. Traditional dietary fibers are not well accepted sensorially because they make the products cohesive, dense, less tasty and result in a dark appearance. On the other hand, the resistant starch does not alter the flavor, has a white color and small particles, being able to improve the texture of the product and improving the sensation in the mouth. Gluten-free products are known to have low sensory acceptability and deficient nutritional profile, influencing the quality of celiac life. The use of resistant starch can increase fiber intake by these individuals and improve the quality of gluten-free products. To develop gluten-free foods it is necessary to use ingredients capable of promoting the characteristics of the gluten network. Hydrocolloids can improve the cohesion and viscoelastic behavior of gluten-free doughs through the formation of gels. Of the bakery products, the most consumed by celiacs is the biscuit, representing the largest source of carbohydrates. In view of the industry challenges, the objective of this work was to produce multi-type resistant starch, and to evaluate its application in gluten-free cream crackers and its interaction with other hydrocolloids. Multi-type resistant starch was produced by the thermoplastic extrusion process using a Simplex Centroid Mixture Design with three independent variables (butyric, lauric and stearic acids). The dependent variables evaluated were pulp properties and physicochemical properties. Thermoplastic extrusion proved to be capable of dextrinizing starch chains, facilitating the formation of resistant starches of different types. The absence of a malta cross in the extruded starch indicates the total gelatinization of the starch and, therefore, the possible formation of retrograded resistant starch (type 3). Infrared spectroscopy

shows that esterification occurred between starch and acids, forming resistant type 4 starch. X-ray diffraction showed that the formation of resistant type 5 starch succeeds through the change in type A crystallinity to type V. The optimal point was defined to produce the highest content of resistant starch, determined at levels encoded in 0.44 of butyric acid and 0.56 of stearic acid with a yield of 27.40 % of multi-type resistant starch. To evaluate the behavior of hydrocolloids to produce gluten-free cream cracker biscuits, a Simplex Centroid Mixture Design was carried out with three independent variables (multi-type resistant starch, xanthan gum and agar), replacing the rice flour. The dependent variables analyzed were water activity, moisture content, specific volume, hardness and fracturability, instrumental color and measurements of the biscuit's dimensions. The optimal point was defined to produce biscuits with adequate quality, determined at encoded levels of 0.86 resistant starch and 0.14 xanthan gum. The prepared biscuit showed an increase in a specific volume and the presence of dietary fibers.

Keywords: Amylose-lipid complex. Esterification. Retrogradation. Cream cracker biscuits. Dietary fiber. Celiac disease.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 – CAPÍTULO 1 – AMIDO RESISTENTE E POTENCIAIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	21
3.1 Introdução	23
3.2 Amido resistente	24
3.2.1 Tipos de amido resistente	25
3.2.2 Métodos de obtenção	27
3.2.3 Propriedades fisiológicas	31
3.2.4 Propriedades tecnológicas	32
3.2.5 Aplicação em alimentos	34
3.3 Doença celíaca	38
3.4 Alimentos sem glúten	39
3.5 Considerações finais	43
3.6 Agradecimentos	43
3.7 Referências bibliográficas	44
4 – ARTIGO 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO RESISTENTE MISTO PREGELATINIZADO POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA	51
4.1 Introdução	54
4.2 Materiais e métodos	55
4.2.1 Materiais	55
4.2.2 Delineamento experimental	55
4.2.3 Processamento dos ensaios	56
4.2.4 Variáveis dependentes	57
4.2.4.1 Propriedades de pasta da mistura de amido com os ácidos graxos	57
4.2.4.2 Energia mecânica específica (EME)	57
4.2.4.3 Índice de expansão	58
4.2.4.4 Densidade aparente	58
4.2.4.5 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	58

4.2.4.6 Índice de absorção de óleo (IAO)	59
4.2.4.7 Propriedades de pasta dos extrusados	59
4.2.4.8 Amilose aparente	60
4.2.4.9 Amido resistente	60
4.2.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
4.2.4.11 Difração de raio-x (DR-X)	60
4.2.4.12 Espectrograma no infravermelho (FTIR).....	60
4.2.5 Análise estatística	61
4.3 Resultados e discussão.....	61
4.4 Conclusão	78
4.5 Agradecimentos	78
4.6 Referências Bibliográficas	79
5 CAPÍTULO 2 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PADRÃO DE IDENTIDADE E QUALIDADE PARA BISCOITO TIPO CRACKER.....	83
5.1 Introdução	83
5.2 Material e métodos	84
5.2.1 Matérias-primas.....	84
5.2.1 Métodos	85
5.3 Resultados e discussão.....	86
5.4 Conclusão	89
5.5 Agradecimentos	89
5.6 Referências	90
6 ARTIGO 2 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE HIDROCOLÓIDES NA PRODUÇÃO DE BISCOITO TIPO CRACKER SEM GLÚTEN	91
6.1 Introdução	94
6.2 Materiais e métodos.....	95
6.2.1 Matérias-primas.....	95
6.2.2 Delineamento experimental	96
6.2.3 Processamento dos ensaios	96
6.2.4 Avaliação das características de qualidade de biscoitos	97
6.2.4.1 Atividade de água e umidade	97
6.2.4.2 Volume específico.....	98
6.2.4.3 Textura instrumental (dureza e fraturabilidade).....	98
6.2.4.4 Cor instrumental.....	98

6.2.4.5 <i>Largura, largura e espessura</i>	98
6.2.4.6 <i>Análise estatística</i>	99
6.2.5 <i>Aplicação da massa ácida (fermentação natural)</i>	99
6.2.5.1 <i>Elaboração da massa ácida</i>	99
6.2.5.2 <i>Elaboração dos biscoitos</i>	99
6.2.5.3 <i>Potencial hidrogeniônico e acidez titulável total (ATT)</i>	100
6.2.5.4 <i>Composição centesimal e valor calórico total</i>	100
6.2.5.5 <i>Análise estatística</i>	100
6.3 Resultados e discussão	100
6.4 Conclusão	113
6.5 Agradecimentos	113
6.6 Referências	114
7 CONCLUSÃO GERAL	119

1 INTRODUÇÃO GERAL

O amido é o carboidrato de reserva predominante nos vegetais e a principal fonte de energia na dieta humana. Os humanos possuem um conjunto de enzimas amilolíticas (amilases e amiloglicosidases) no trato gastrointestinal para digerir o amido em glicose. No entanto, uma fração deste amido, denominado de amido resistente, não é hidrolisado, sendo capaz de transpor o sistema digestivo superior passando pela boca, pelo estômago e intestino delgado e alcançando o cólon, onde é fermentado por bifidobactérias endógenas resultando na produção de gases e ácidos graxos de cadeia curta (acetato, propionato e butirato) responsáveis por benefícios à saúde (DEMARTINO; COCKBURN, 2020).

O amido é encontrado nos cloroplastos e amiloplastos de plantas superiores, sendo que as principais fontes são os cereais, pseudocereais, raízes, tubérculos, leguminosas e frutas. Algumas dessas fontes apresentam-se restritas à ingestão pelos humanos por causarem distúrbios e intolerâncias por serem alérgenos a alguns indivíduos, como por exemplo o trigo, a cevada, o centeio, a aveia, a soja e algumas variedades de mandioca.

A doença celíaca é uma intolerância à ingestão do glúten presente em alguns cereais, o qual promove a inflamação do intestino delgado ocasionando a atrofia das vilosidades intestinais. O glúten é formado pelas proteínas gluteninas e gliadinas que estão presentes em diversos cereais como o trigo, principal cereal do qual se origina a farinha para produtos de panificação, fornecendo as características viscoelásticas desta rede tridimensional. O único tratamento para a doença celíaca é a realização de uma dieta livre de produtos que contenham as proteínas do glúten, o que é um grande desafio devido à escassez e ao elevado custo dos produtos, principalmente de panificação (GIOVANELLA, 2013).

A incidência global da doença celíaca até 1970 era de 0,03 % da população e, atualmente, estima-se que nos Estados Unidos e na Europa essa incidência esteja entre 0,5 % a 1,26 %. No Brasil não existem dados estatísticos oficiais, mas estima-se que existam 300 mil brasileiros portadores da doença, com maior prevalência na Região Sudeste, entretanto, muitos casos permanecem sem diagnóstico devido à dificuldade de identificação, por se tratar de indivíduos assintomáticos (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Para a fabricação de produtos de panificação sem glúten é necessário a utilização de ingredientes capazes de dar ao produto características presentes na rede de glúten como extensibilidade, elasticidade, viscosidade e retenção de gases, sendo este o maior desafio. Os componentes utilizados para a produção de alimentos sem glúten são denominados de

miméticos do glúten. A farinha de arroz é o principal substituto da farinha de trigo por ter um sabor suave e coloração branca, porém não possui apelo de mimético da rede de glúten por não ser capaz de formar uma rede para aprisionar os gases. Desta forma, para melhorar as propriedades reológicas, estruturais e de textura das massas deve-se utilizar os hidrocolóides (PIRES; QUADROS; GADELHA, 2018).

Os hidrocolóides alimentícios consistem em uma ampla gama de fontes, podendo ser de algas (carragenas, alginatos e goma ágar), bactérias (xantana, curdlana, dextrana, goma gelana), frutas cítricas e maçãs (pectinas), sementes (goma guar e goma locuste), exsudado de plantas (goma arábica) e derivados de celulose (celulose microcristalina, carboximetilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose). Todos estes hidrocolóides apresentam como característica semelhante a alta massa molecular e alta capacidade de absorção de água. Vários destes, formam géis estáveis sob condições específicas e aumentam a viscosidade da matriz na qual são aplicados (BRITES; SCHMIELE; STEEL, 2018). Esta propriedade reológica é importante para a escolha dos hidrocolóides que serão aplicados em produtos de panificação sem glúten, pois serão responsáveis por fornecer estrutura e textura aos produtos uma vez que não se tem a presença das proteínas formadoras do glúten (CAPRILES; ARÊAS, 2011).

O Brasil é o quarto maior produtor de biscoitos do mundo com um total de 1,265 milhões de toneladas em 2019. Os biscoitos são dos produtos de panificação os mais produzidos (44 %) e consumidos, representando 7,02 kg/ano per capita no total de 15,85 kg/ano per capita (biscoitos, massas alimentícias, pães e bolos industrializados) de acordo com dados para o ano de 2019 (ABIMAPI, 2020).

A denominação biscoito surgiu para caracterizar um pão endurecido, de dimensões reduzidas, de longo período de conservação sem alterações. A Resolução de Diretoria de Colegiado (RDC) Nº 263, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), define biscoitos ou bolachas como produtos obtidos pela mistura de farinha(s), amido(s) e ou fécula(s) com outros ingredientes, submetidos à processos de amassamento e cocção, fermentados ou não. As principais características destes produtos são a baixa atividade de água, baixa umidade e crocância elevada, que leva a uma longa vida de prateleira quando embalados adequadamente. Os biscoitos salgados tipo cream crackers se diferenciam pela etapa de fermentação biológica, junto com o tipo água e sal, os quais foram o segundo tipo mais produzido, com 21 % no ano de 2019 (BRASIL, 2005; GOMES-RUFFI, 2011; PENTEADO, 2012; ABIMAPI, 2020).

Dentre os produtos de panificação, os mais consumidos por celíacos são os biscoitos, que também são os que possuem uma estrutura mais simples, sendo mais fácil realizar a sua reconstituição. Os produtos sem glúten possuem um alto índice glicêmico devido à rápida digestão do amido, podendo levar celíacos ao sobrepeso e ocorrência de diabetes afetando a qualidade de vida. Como alternativa para diminuir o índice glicêmico desses produtos, os carboidratos digeríveis podem ser substituídos por fibras alimentares. Fibras alimentares convencionais possuem baixa aceitação pelos consumidores por sua coloração escura e alterar das características dos produtos, com isso fibras brancas tem sido alternativas, dentre elas temos o amido resistente (DI CAIRANO *et al.*, 2018; ARSLAN *et al.*, 2019; DENNIS *et al.*, 2019; KIUMARSI, 2019; TREVISAN *et al.*, 2019).

Um processo promissor para aplicação em produtos sem glúten é a fermentação natural, que produz ácidos orgânicos capazes de reduzir a digestibilidade do amido além de melhorar as propriedades sensoriais por meio dos compostos fenólicos e da acidez. As bactérias lácticas desenvolvidas durante a fermentação acidificam o meio e diminuem as ligações dissulfeto do glúten aumentando a atividade das proteases capazes de degradar as proteínas do glúten (POUTANEN, 2009).

Com isso, existe um grande interesse pelo desenvolvimento de novos produtos de panificação voltados para os consumidores com doença celíaca com a substituição da farinha de trigo por ingredientes alternativos, mas que mantenham suas características sensoriais e saudabilidade (MARIANI *et al.*, 2015).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIMAPI. **Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados**. Disponível em: <<http://www.abimapi.com.br>>. Acesso em: 12 jun. 2020.
- ARAÚJO, H. M. C.; ARAÚJO, W. M. C.; BOTELHO, R. B. A.; ZANDONADI, R. P. Doença celíaca, hábitos e práticas alimentares e qualidade de vida. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 3, p. 467-474, 2010.
- ARSLAN, M.; RAKHA, A.; XIAOBO, Z.; MAHMOOD, M. A. Complimenting gluten free bakery products with dietary fiber: Opportunities and constraints. **Trends in Food Science & Technology**, n. 83, p. 194–202, 2019.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 de setembro de 2005.
- BRITES, L. T. G. F.; SCHMIELE, M.; STEEL, C. J. Gluten-free bakery and pasta products. *In*: GRUMEZESCU, A; HOLBAN; A. M **Alternative and replacement foods**, 1. ed., v. 17, cap. 13, p. 385-410, 2018.
- CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Advances in the formulation of gluten-free breads: Technological and nutritional aspects. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 129-136, 2011.
- DEMARTINO, P.; COCKBURN, D. W. Resistant starch: impact on the gut microbiome and health. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 61, p. 66–71, 2020.
- DENNIS, M.; LEE, A. R.; MCCARTHY, T. Nutritional considerations of the gluten-free diet. **Gastroenterology Clinics of North America**, v. 48, p. 53–72, 2019.
- DI CAIRANO, M.; GALGANO, F.; TOLVE, R.; CARUSO, M. C.; CONDELLI, N. Focus on gluten free biscuits: Ingredients and issues. **Trends in Food Science & Technology**, v. 81, p. 203–212, 2018.
- GIOVANELLA, C.; SCHLABITZ, C.; SOUZA, C. F. V. Caracterização e aceitabilidade de biscoitos preparados com farinha sem glúten. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 7, n. 1, p. 965-976, 2013.
- GOMES-RUFFI, C. R. **Desenvolvimento e avaliação tecnológica de biscoito tipo cracker com incremento no teor de proteínas e de fibras pela incorporação de derivados de soja**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 2011.
- KIUMARSIA, M.; SHAHBAZIC, M.; YEGANEHZADA, S.; MAJCHRZAK, D.; LIELEGD, O.; WINKELJANN, B. Relation between structural, mechanical and sensory properties of gluten free bread as affected by modified dietary fibers. **Food Chemistry**, v. 277, p. 664–673, 2019.

MARIANI, M.; OLIVEIRA, V. R.; FACCIN, R.; RIOS, A. O.; VENZKE, J. G. Elaboração e avaliação de biscoitos sem glúten a partir de farelo de arroz e farinhas de arroz e de soja. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 1, p. 70-78, 2015.

PENTEADO, A. A. T. **Aplicação de gorduras “low trans” à base de soja, formuladas utilizando rede neural artificial, em biscoitos laminados**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 2012.

PIRES, P. S.; QUADROS, G. S. L.; GADELHA, G. G. P. Development and characterization of gluten-free breadbased on vegetable flour. **Exacta**, v. 11, n. 1, p. 85-95, 2018.

POUTANEN, K.; FLANDER, L.; KATINA, K. Sourdough and cereal fermentation in a nutritional perspective. **Food Microbiology**, v. 26, p. 693–699, 2009.

TREVISAN, S.; PASINI, G.; SIMONATO, B. An overview of expected glycaemic response of one ingredient commercial gluten free pasta. **LWT - Food Science and Technology**, v. 109, p. 13–16, 2019.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir amido resistente misto através de extrusão termoplástica e aplicá-lo em biscoitos tipo cream cracker sem glúten a base de farinha de arroz combinado com outros hidrocoloides: goma xantana e goma ágar.

2.2 Objetivos específicos

- i. Produzir amido resistente misto por extrusão termoplástica, utilizando um Planejamento de Mistura, com diferentes ácidos graxos (ácido butírico, láurico e esteárico);
- ii. Caracterizar os amidos resistentes em relação às propriedades físico-químicas e reológicas;
- iii. Otimizar as proporções dos ácidos graxos e validar os modelos matemáticos;
- iv. Definir um padrão de identidade e qualidade para biscoitos tipo cream cracker;
- v. Desenvolver formulações de biscoitos e analisar o comportamento da utilização dos hidrocoloides através de um Planejamento de Misturas utilizando o amido resistente misto, a xantana e o ágar como variáveis independentes;
- vi. Caracterizar os biscoitos em relação às propriedades físico-químicas e tecnológicas;
- vii. Otimizar as proporções dos hidrocoloides e validar os modelos matemáticos;
- viii. Avaliar o desempenho da fermentação natural no ponto otimizado dos biscoitos;
- ix. Avaliar os dados estatisticamente.

3 – CAPÍTULO 1 – AMIDO RESISTENTE E POTENCIAIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Paula Thamara Goecking Gomes e Marcio Schmiele*

Instituto de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

RESUMO

O amido é o polissacarídeo mais abundante de origem natural e amplamente utilizado em indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética, têxtil, de papel, química e petrolífera, por apresentar propriedades que o permite ter ação como agente ligante, espessante, adoçante, diluente, umectante, desagregante e como material inerte. O amido é dividido em três frações, de acordo com a digestibilidade. Uma destas frações do amido é denominada como amido resistente, sendo considerado como fibra alimentar e como potencial prebiótico. Este comportamento traz benefícios fisiológicos, através da produção de ácidos graxos e gases, o que faz com que tenha um grande interesse para sua utilização. Além dos benefícios à saúde, o amido resistente possui uma ampla gama de funções tecnológicas para a indústria de alimentos. O amido resistente nativo possui muitas limitações para utilização em alimentos, sendo necessários novos métodos de obtenção e o estudo de suas propriedades tecnológicas na matriz alimentícia. Muitos destes métodos são caros, proporcionam baixo rendimento ou produzem amidos com resistência deficiente. O aprimoramento de técnicas e processos (isolados ou de forma combinada) que contornam as deficiências encontradas na indústria de alimentos para a produção de amido resistente são extremamente importantes.

Palavras-chaves: hidrocoloides, extrusão termoplástica, complexo amilose-lipídeo, retrogradação, amido modificado.

ABSTRACT

Resistant starch and potential applications in the food industry. Starch is the most abundant polysaccharide from a natural source and widely used in the food, pharmaceutical, cosmetic, textile, paper, chemical, and crude petroleum, as it has properties that allow it to act as a binding, thickening, sweetening, and as an inert material. Starch is divided into three fractions, according to digestibility. One of these fractions is called resistant starch and is considered soluble dietary fiber with action as a potential prebiotic. This behavior brings physiological benefits, which makes it of great interest for its use. In addition to the health benefits, resistant starch has a wide range of technological functions for the food industry. Native resistant starch has many limitations for its use in food formulations, requiring new or improved methods of production and the study of its technological properties in the food matrix. Many of these methods are expensive, provide low yield or produce starches with a low resistance to manufactures. The improvement of techniques and processes (isolated or in combination) that overcome the deficiencies found in the food industry to produce resistant starch are extremely important.

Keywords: hydrocolloid, thermoplastic extrusion, amylose-lipid complex, retrogradation, modified starch.

3.1 Introdução

O amido é o principal carboidrato de reserva presente nos vegetais e a fonte de energia básica na dieta humana. Trata-se de um homopolissacarídeo com a α -D-glucopiranosose como monômero básico formando as três frações que compõem o amido: a amilose, a amilopectina e o material intermediário. A amilose apresenta uma cadeia polimérica essencialmente linear formada por ligações glicosídicas α -1 \rightarrow 4 e poucas ramificações α -1 \rightarrow 6, resultando em uma estrutura helicoidal em α -hélice, massa molecular entre 10^5 a 10^6 Da e com característica amorfa. A amilopectina apresenta cadeia polimérica com ligações glicosídicas α -1 \rightarrow 4 e muitas ramificações α -1 \rightarrow 6, massa molar entre 10^7 a 10^9 Da e com estrutura amorfa nos pontos de ramificação e cristalina nas cadeias laterais. O material intermediário é responsável por 5 a 7 % da composição do amido, formado por ligações glicosídicas com cadeias de tamanho curto, médio e longo e com propriedades diferentes da amilose e amilopectina (SCHMIELE; SAMPAIO; CLERICI, 2019; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019).

O amido é classificado como carboidrato digerível, mas sabe-se que parte deste polissacarídeo resiste à ação das enzimas endógenas do trato gastrointestinal dos humanos. Estas enzimas são denominadas de enzimas amilolíticas. Desta forma, uma fração do amido é atualmente classificado com carboidrato não digerível, apresentando-se como uma fibra alimentar solúvel, denominado de amido resistente (DEMARTINO; COCKBURN, 2020).

O objetivo deste artigo de revisão foi basear-se em fontes confiáveis para realizar um levantamento bibliográfico geral e atualizado sobre o que é o amido resistente, os tipos, as fontes, os métodos de obtenção e as abordagens alternativas na produção, as propriedades fisiológicas e benefícios descobertos para a saúde, as propriedades tecnológicas, as potenciais aplicações em alimentos e a tendência no mercado de alimentos sem glúten.

As bases de dados científicas utilizadas na busca dos artigos foram ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com>), Scopus (<http://www.scopus.com>), Scielo – Scientific Electronic Library Online (<https://www.scielo.org/>), PubMed (MEDLINE) (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>), Google Scholar (<https://scholar.google.com.br>) e Portal de Periódicos CAPES/MEC (<http://www.periodicos.capes.gov.br>). Os artigos selecionados incluíram pesquisas científicas atemporais, desde que apresentassem conteúdo específico da utilização do amido resistente em produtos alimentícios, especialmente na panificação.

3.2 Amido resistente

O amido é classificado quanto à taxa de digestão em: (i) o amido rapidamente digerível, quando a digestão ocorre no intestino delgado e resulta em uma alta resposta glicêmica no sangue; (ii) o amido lentamente digerível, quando possui uma taxa de digestão mais lenta e, como consequência, um menor nível de glicose no sangue e; (iii) o amido resistente, o qual não é digerido no trato gastrointestinal superior por ser resistente à hidrólise pelas enzimas amilolíticas e, desta forma, não contribui para o aumento do nível de glicose no sangue. O amido resistente será fermentado pelas bifidobactérias endógenas quando chega ao intestino grosso, gerando ácidos graxos de cadeia curta (butirato, propionato e acetato) e gases (CO_2 , CH_4 e H_2), resultando na diminuição do pH do cólon (WONG; LOUIE, 2017; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019).

O comportamento do amido resistente durante a digestão assemelha-se às fibras alimentares solúveis, podendo ser classificada como carboidrato não digerível, que são definidos como biopolímeros de carboidratos não hidrolisados pelas enzimas endógenas no intestino delgado de humanos, segundo a Comissão do Codex Alimentarius (2013). Algumas fibras alimentares possuem propriedades funcionais com efeitos prebióticos, favorecendo a vasodilatação e aumentando a absorção de água e de sais minerais. Além disso, favorecem a redução da ocorrência de algumas doenças crônicas não transmissíveis, como a síndrome do intestino irritável, melhorando o metabolismo do colesterol, favorecendo o controle de diabetes, reduzindo a colite ulcerativa e prevenindo as doenças cardiovasculares e os cânceres (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; SHI; SUN; SHI, 2019; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019; BEMILLER, 2020).

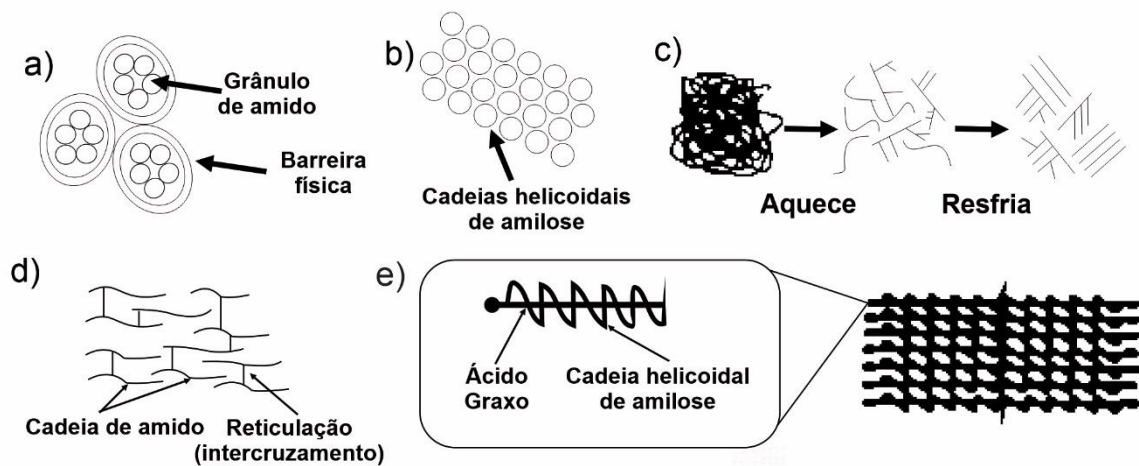
O amido resistente possui uma classificação do tipo 1 ao 5, variando de acordo com o mecanismo de resistência à ação das enzimas no trato gastrointestinal. Estas resistências ocorrem naturalmente ou surgem devido à ação enzimática, genética, química ou física, ou ainda pela combinação destas, sobre a estrutura polimérica do amido (SHI; SUN; SHI, 2019).

Devido às propriedades funcionais, o amido resistente representa um importante ingrediente na indústria alimentícia, sendo utilizado na fortificação em fibras alimentares, ação como substituto de gordura, produção de filmes biodegradáveis ou proporcionar melhores propriedades físico-químicas, de textura e sensoriais (ÖZTÜRK; MUTLU, 2019).

3.2.1 Tipos de amido resistente

O amido resistente é classificado de acordo com a natureza da resistência, podendo ser originada naturalmente ou por meio de modificações (química, enzimática, física, genética ou combinada) (SHI; SUN; SHI, 2019). Os amidos resistentes são classificados do tipo 1 ao 5 e as estruturas estão exemplificadas na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema representativo da estrutura física dos cinco tipos de amido resistente



Legenda: a) AR1: fisicamente inacessível. b) AR2: alto grau de cristalinidade e formação de estrutura helicoidal compactada. c) AR3: estrutura cristalina do amido retrogradado. d) AR4: amido reticulado (intercruzado). e) AR5: complexo amilose-lipídeo. Fonte: Elaboração própria, 2020.

O amido resistente tipo 1 (AR1) não se encontra susceptível à hidrólise enzimática por fazer parte da matriz alimentar, estando envolto pelas paredes celulares espessas e fibrosas de cereais (milho, arroz, trigo, sorgo, aveia), pseudocereais (amaranto, quinoa, trigo sarraceno, *teff*), tubérculos (batata, batata-doce), raízes (mandioca, taro) e leguminosas (feijão, lentilha, ervilha, grão-de-bico, soja), em que o grão pode estar inteiro ou grosseiramente moído ou presente em alimentos processados, como na massa alimentícia. Esta barreira faz com que não ocorra a penetração da água no amido, sendo que com a falta de hidratação não ocorre a gelatinização do grânulo e, com isso, o amido fica inacessível fisicamente à hidrólise enzimática. Uma vez que a proteção física sobre os grânulos de amido é rompida, este torna-se acessível pelas enzimas, podendo sofrer a hidrólise (OLADELE, 2017; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019).

O amido resistente tipo 2 (AR2) é aquele naturalmente existente nos vegetais e corresponde aos grânulos que não sofreram gelatinização, apresentando alto grau de cristalinidade, com uma estrutura compacta que limita o acesso das enzimas digestivas, tornando-o resistente à hidrólise enzimática. O AR2 pode ser encontrado em amidos de batata não cozido (75 g/ 100g), banana verde (70 g/ 100g) e amido de milho com alto teor de amilose ($\approx 70\%$). Grânulos de amido não submetidos ao cozimento possuem baixa hidrólise por enzimas amilolíticas, exceto para grânulos que apresentam superfície porosa, como amido de milho, de sorgo, ceroso e de milheto. Os poros da superfície permitem o acesso da α -amilase, permitindo o início da liquefação do amido (TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019; BEMILLER, 2020).

O amido resistente tipo 3 (AR3) é formado pela retrogradação do amido gelatinizado, principalmente das cadeias de amilose, responsável pela formação de grande parte das regiões cristalinas através da formação de ligações de hidrogênio polímero-polímero altamente compactadas, resultando em uma digestão lenta e parcial. O processo de retrogradação ocorre quando o amido é cozido, gelatinizado, resfriado e recristalizado. A estrutura linear da amilose tende a formar duplas hélices em torno da temperatura de gelatinização, quando recristaliza forma uma estrutura rígida que impede o acesso enzimático e diminui a digestibilidade do amido. A amilopectina possui velocidade de retrogradação lenta e, por isso, o amido precisa passar por ciclos de aquecimento e congelamento, de forma a aumentar o grau de recristalização e o teor de amido não digerível. O AR3 possui características de altas temperaturas de gelatinização, não se dissocia no cozimento, possui estabilidade térmica, baixa retenção de água e perfil de textura curta (suave) (LOBO; SILVA, 2003; SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019; SILVEIRA *et al.*, 2019).

O amido resistente tipo 4 (AR4) é o amido quimicamente modificado. A modificação pode ser através da eterificação, esterificação, oxidação e fosforilação ou reticulação das moléculas (amido inter cruzado), alterando a estrutura do amido e fazendo com que as enzimas digestivas percam a especificidade induzida pela molécula. A reticulação aumenta a temperatura de gelatinização do amido, resultando em estabilidade ao aquecimento, ao pH ácido e às forças de cisalhamento, além de não ser digerido totalmente pelas enzimas amilolíticas. Segundo BeMiller (2020), parece estar estabelecido que a modificação química reduzirá o grau de hidrólise por α -amilase. Com a substituição/estabilização o efeito é maior que com modificação por ligação cruzada, e a hidroxipropilação apresenta um maior efeito

que a acetilação. No entanto, o grau de substituição ou inter cruzamento dos amidos pode ser conduzido a um nível que os tornem resistentes ao cozimento, mas os limites permitidos de modificação são bastante baixos (TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019).

O amido resistente tipo 5 (AR5) é o mais recente descoberto e caracterizado. A resistência se dá pela formação de um complexo amilose-lipídeo, uma estrutura linear da amilose em forma de α -hélice forma duas regiões onde a parte interior é lipofílica e permite que um ácido graxo tenha afinidade para formar o complexo. Esta estrutura formada restringe a expansão dos grânulos de amido durante a gelatinização (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2011; TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019; CHANG *et al.*, 2020).

3.2.2 Métodos de obtenção

Os amidos resistentes de fonte natural são os tipos 1 e 2. O AR1 não possui aplicações comerciais e não é produzido industrialmente. A produção dos demais tipos de amido resistente ocorre naturalmente ou é realizada pela modificação intencional e controlada do amido. O amido resistente nativo (AR2) é isolado das matérias-primas ou utilizado na composição de farinhas no qual está presente. Outra forma de geração de AR2 é através da modificação genética do milho (com alto teor de amilose), produzindo variedades com teores de amilose acima de 60 %. O AR2 é instável às altas temperaturas, podendo perder a resistência à digestão durante o processamento, principalmente pelo tratamento térmico. Desta forma, pesquisas buscam encontrar maneiras de melhorar as propriedades dos amidos resistentes frente às diferentes condições de processamento como temperatura, umidade, pH, força de cisalhamento e pressão. Os métodos de modificação realizados podem ser genéticos, químicos, enzimáticos, físicos ou combinados (HUBER; BEMILLER, 2010; ROSS, 2012; AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019). Na Tabela 3.1 estão descritos alguns tratamentos encontrados na literatura.

Tabela 3.1: Tratamentos usados para produção de amido lentamente digerível (ALD) e amido resistente (AR)

Fonte do amido	Tratamento	Amido nativo		Amido modificado	
		ALD (%)	AR (%)	ALD (%)	AR (%)
Química					
Milho	Esterificação	15,4	5,4	20,0	9,4
Arroz	Esterificação	16,3	2,4	14,1	9,0
Trigo	Esterificação	13,0	6,1	19,1	9,3
Milho	Hidroxipropilado	0,01	7,3	0,05	19,5
	Reticulado			0,02	7,0
	Reticulado (sem sal)	12,2	0	19,9	12,9
Milho ceroso	Reticulado (sem sal) – Acetilado			12,9	24,2
	Reticulado (sem sal) – Hidroxipropilado			20,9	13,9
	Hidroxipropilado – Reticulado			20,6	25,6
	Hidroxipropilado – Esterificado			22,7	40,7
Enzimática					
Arroz	Pululanase	15,4	5,9	30,2	13,1
Arroz ceroso	Pululanase	13,2	11,4	27,6	10,9
	Pululanase + cristalização			31,4	16,3
Milho	4- α -glucanotransferase	9,40	10,5	20,9	17,6
Física					
Arroz com alto teor de amilose	Anelamento	3,7	6,3	10,7	19,5
Arroz	Anelamento	14	6,5	19	22,6
Arroz ceroso	Anelamento	12,8	10,2	16,5	26,9
Milho	Temperatura-umidade	6,2	2,1	18,9	11,7
Milho com alto teor de amilose	Temperatura-umidade	7,4	6,6	18,8	29,5
Trigo	Temperatura-umidade	4,9	2,3	1,1	14,3
Trigo sarraceno	Anelamento	47	4	50	3
	Temperatura-umidade			57,5	3,5
Aveia	Temperatura-umidade	21,9	24,2	32,9	26,0

Fonte: AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019.

Durante o processamento dos alimentos os amidos resistentes dos tipos 1 e 2 podem ser destruídos total ou parcialmente ou ainda pode ser produzido o AR3. A perda da resistência ocorre no AR1 devido ao processo de moagem de cereais e leguminosas, ao qual os grãos são normalmente submetidos devido à grande aplicabilidade das farinhas ou pela própria mastigação durante o consumo, fazendo com que percam a barreira envolta dos grânulos de amido. Quando seguido de um processamento térmico, os grânulos de amido podem sofrer o processo de gelatinização, ficando susceptíveis às enzimas digestivas. O processo de aquecimento é capaz de gelatinizar o amido e promove a perda do alto nível de organização, destruindo o AR2. O AR3 é produzido quando os amidos que foram gelatinizados são resfriados lentamente e as cadeias se reorganizam restaurando a cristalinidade parcial. Alguns processos, como a extrusão, são capazes de liberar cadeias lineares por meio da alta força cisalhante sobre as moléculas, aumentando o rendimento de produção do AR3. Este efeito é dependente da fonte de amido, da temperatura do processo, da umidade de condicionamento e da configuração do extrusor (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2011; JAECKEL *et al.*, 2015; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019; SCHMIELE *et al.* 2019).

O método enzimático busca pela desramificação das regiões amorfas do amido, hidrolisando as ligações α -1 \rightarrow 6 da amilopectina, liberando frações lineares que se rearranjam no processo de retrogradação, resultando no aumento da estrutura cristalina compactada e a produção do AR3. As enzimas mais utilizadas são a pululanase ou isoamilase. No entanto, é importante que o processo seja realizado nas melhores condições de temperatura, pH e tempo para que as enzimas possam obter o melhor resultado. O processo utilizando via enzimática possui a desvantagem de ser oneroso e gerar grande quantidade de efluentes e, por isso, processos alternativos estão sendo estudados (HUBER; BEMILLER, 2010; ROSS, 2012; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019).

As modificações físicas levam à reorganização das cadeias lineares do amido a uma nova estrutura que é resistente à ação das enzimas digestivas. Este processo normalmente é realizado através de aquecimento, resfriamento, força cisalhante, condições variadas de umidade e de pressão. No processo de anelamento, o amido é aquecido acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de gelatinização à uma umidade superior a 40 %, esse tratamento melhora o rearranjo da parte cristalina e aumenta a rigidez das regiões amorfas dos grânulos de amido, dando características semelhantes do AR2. O resfriamento ou congelamento de um gel de amido gelatinizado pode formar o AR3. O processo de extrusão

termoplástica exerce força cisalhante sobre o amido, com altas temperaturas e pressão e baixa umidade, promovendo a dextrinização termomecânica, a gelatinização e favorece as reações que podem formar AR3, AR4 e AR5 (HUBER; BEMILLER, 2010; ROSS, 2012; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019; SCHMIELE *et al.* 2019).

O método químico baseia-se na utilização de reagentes químicos para introduzir novos grupos substituintes ou rearranjar as moléculas do amido. Esta alteração pode ser realizada através da esterificação, eterificação, fosforilação, oxidação ou outros tratamentos que fazem com que as enzimas digestivas percam a especificidade sobre as moléculas do amido. Este método é capaz de produzir amidos resistentes do tipo 4 (HUBER; BEMILLER, 2010; ROSS, 2012; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019).

A produção convencional do AR5 é realizada por via enzimática associada a um processo físico. A enzima pululanase é responsável por hidrolisar as ligações glicosídicas α -1 \rightarrow 6 para liberação de cadeias lineares da amilopectina. Estas adquirem conformação em α -hélice onde seu interior possui propriedade lipofílica e, na presença de ácidos graxos, ocorre a complexação de forma física com a parte apolar. Em um processo com proteção intelectual, Chang *et al.* (2020) propuseram um novo método de obtenção do AR5 por extrusão termoplástica como reator, onde a alta força cisalhante que ocorre dentro do equipamento promove a dextrinização termomecânica das cadeias do amido de forma aleatória e os ácidos graxos adicionados ao meio ligam-se ao interior das moléculas de amilose com maior facilidade devido à maior área de contato. A alta temperatura causa a gelatinização do amido que, ao final, será um produto pré-gelatinizado e parcialmente retrogradado. Além disso, a extrusão possui as vantagens de ser um processo rápido e não gerar afluentes (MASATCIOGLU; SUMER; KOKSEL, 2017).

A modificação química é a mais utilizada, porém métodos combinados estão em expansão a fim de aproveitar as características dos processos ou solucionar alguns problemas demonstrando serem mais eficazes. As limitações das modificações químicas são extensas, principalmente em relação ao teor de amido resistente produzido e o atendimento às legislações. Além disso, há uma tendência em diminuir o uso de ingredientes obtidos por meio de reações químicas na indústria de alimentos. Na pesquisa de Ye *et al.* (2019), os autores utilizaram o método químico mais usual, a esterificação com ácido cítrico, o qual é um tratamento ácido suave, possui segurança nutricional, sendo atóxico e de baixo custo. Normalmente os métodos químicos são realizados em reatores que geram grande quantidade de águas residuais e gases, problema que pode ser solucionado utilizando a extrusão

termoplástica, um método físico que envolve temperatura elevada e baixa umidade, de processamento simples e contínuo, de baixo custo e sem geração de afluentes. Com isso, os autores conseguiram formar amido resistente com baixa cristalinidade, mas elevado grau de esterificação.

Shaikh *et al.* (2019) fizeram uma comparação entre a utilização da esterificação com os ácidos cítrico e láctico e a combinação entre a esterificação com altas temperaturas e umidade e comprovaram que o método combinado apresentou maior eficácia, produzindo até 90 % de amido resistente e um grau de substituição de 0,15. O tratamento químico também modificou as propriedades do amido como a elevação da temperatura de gelatinização.

3.2.3 Propriedades fisiológicas

Como o amido resistente é considerado uma fibra alimentar solúvel, o mesmo proporciona benefícios para a saúde intestinal, principalmente no intestino grosso por onde é submetido a um processo fermentativo pelas bactérias endógenas. A fermentação do AR resulta na liberação de gases (metano, hidrogênio e dióxido de carbono), ácidos graxos de cadeia curta (formiato, acetato, propionato, butirato e valerato) e em menores quantidades dos ácidos orgânicos (lactato e succinato) e álcoois (metanol e etanol). Esses componentes são benéficos para manutenção das bifidobactérias presentes naturalmente na flora intestinal, apresentando-se assim com um potencial prebiótico (LOCKYER; NUGENT, 2017).

Para a saúde intestinal, as fibras alimentares com propriedades prebióticas que aumentam a produção de ácidos graxos de cadeias curtas, principalmente o butirato, são as mais desejáveis. O butirato é a fonte de energia mais importante para as células que revestem o cólon (colonócitos), gerando o aumento do fluxo sanguíneo do colón, diminuindo o pH luminal e ajudando a prevenir o desenvolvimento de populações anormais de células no cólon e melhorando a absorção de minerais. Esses fatores estão associados com a diminuição da incidência de câncer de cólon, colite ulcerativa, doenças inflamatórias intestinais e diverticulite. A presença do ácido butírico resulta no aumento dos níveis de glutathione na mucosa do cólon, promovendo assim uma diminuição do estresse oxidativo e um aumento do efeito protetor contra substâncias tóxicas, reduzindo os processos inflamatórios e regenerando o epitélio do cólon (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010; LOCKYER; NUGENT, 2017; BEMILLER, 2020).

O consumo de amido resistente melhora o metabolismo de lipídeos por induzir a maior taxa de secreção de ácidos biliares, resultando na redução dos níveis de colesterol total e de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) conhecido como colesterol ruim, aumentando os níveis de lipoproteínas de alta densidade (HDL – colesterol bom) e prevenindo doenças cardiovasculares. Além disso, melhora o metabolismo da glicose, podendo prevenir a diabetes tipo 2, por diminuir a resposta pós-prandial à insulina e à glicose, e retardando o início da resistência à insulina. Aumenta a absorção de micronutrientes como o cálcio e do potássio ajudando na prevenção da osteoporose (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010; WONG; LOUIE, 2017; ÖZTÜRK; MUTLU, 2019).

Por se tratar de uma fibra alimentar solúvel, o amido resistente possui a habilidade de formação de gel através da absorção da água. Desta forma, ocorre uma diminuição na velocidade de absorção da glicose liberada durante a digestão, resultando em maior saciedade, contribuindo para o controle da massa corporal, reduzindo o valor energético e o teor de carboidratos digeríveis do alimento, conseqüentemente, ocorre a diminuição do índice glicêmico e da carga glicêmica. Aliado a isso, o AR é capaz de prevenir a constipação e a diarreia, reduzir a produção de compostos mutagênicos e os níveis de amoníaco, aumentar o volume fecal e a frequência de excreção de células tumorais ou patogênicas e algumas fibras alimentares estão sendo reconhecidas por reduzir a infecção pelo vírus sincicial respiratório, o que em pandemias como do coronavírus (SARS-CoV-2) apresenta grande importância, pois mesmo que não tenha ação direta sobre o desenvolvimento da COVID-19, a redução de infecção por outros tipos de vírus respiratórios pode fortalecer o sistema imunológico do indivíduo (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010; ANTUNES *et al.*, 2019; BEMILLER, 2020; He *et al.*, 2020).

3.2.4 Propriedades tecnológicas

Existe um grande interesse para o desenvolvimento de produtos com aplicação do amido resistente, tanto pelos seus benefícios fisiológicos como por suas propriedades funcionais tecnológicas, que dão origem aos produtos de alta qualidade que as fibras tradicionais não são capazes de atingir. Os amidos são amplamente utilizados como agentes gelificantes, espessantes, emulsionantes, estabilizadores, agentes espumantes, inibidores de sinérese durante congelamento e descongelamento, formadores de filme e materiais encapsulantes (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019).

Os alimentos com fibras convencionais, como farelos e gomas, não são bem aceitos sensorialmente, apresentando-se coesos, densos, menos saborosos e promovendo alteração da cor e da aparência do produto. O amido resistente como ingrediente não altera o sabor, tem coloração branca, tamanho de partícula pequeno, melhora a sensação na boca e possui uma grande variedade de perfil de textura podendo ser aplicado adequadamente ao produto desejado. Estas características aumentam a aceitabilidade do produto com maior ingestão de fibras pelos consumidores (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010).

O amido resistente, dependendo do tipo, é capaz de alterar a viscosidade do meio devido às propriedades físico-químicas como inchamento, formação de gel, capacidade de absorção de água, solubilidade em água, capacidade de absorção de óleo, temperatura de gelatinização e velocidade de retrogradação. De acordo com a variação da fonte ou modificação do amido tornando-o resistente, as propriedades físico-químicas e reológicas também variam e por isso a avaliação destas propriedades possui grande importância para entender o comportamento que o ingrediente promoverá na matriz alimentícia. Além disso, os ingredientes são submetidos ao trabalho mecânico e ao tratamento térmico durante o processamento, o que promove mudanças nas propriedades físico-químicas.

A propriedade de pasta dos amidos é determinada para entender o comportamento da dispersão de amido durante o aquecimento, pois a maioria dos alimentos contendo amido são cozidos ou aquecidos antes do consumo. A principal forma para entender o comportamento das suspensões de amido quando submetidos ao aquecimento e resfriamento são determinadas através da reologia das pastas, analisada pelo Rapid Visco Analyser (RVA) (CLERICI; SAMPAIO; SCHMIELE, 2019).

A principal propriedade do amido é a gelatinização, a qual ocorre na presença de água e com o aumento de temperatura. De acordo com o aumento da temperatura, uma determinada quantidade de energia é cedida para que as ligações de hidrogênio polímero-polímero entre as cadeias de amilose e/ou amilopectina se rompam e novas ligações de hidrogênio são formadas entre polímero-água, aumentando o intumescimento do grânulo de amido, a absorção de água e a solubilidade parcial das frações de menor massa molecular presentes no amido. Desta forma, ocorre o inchamento do grânulo até ocorrer a perda da birrefringência (Cruz de Malta), indicando o processo final de gelatinização. Como consequência, a viscosidade do meio aumenta pois ocorre a lixiviação da amilose para o meio e os poros dos grânulos intumescem ao máximo.

A retrogradação ocorre quando o amido gelatinizado é resfriado, devido à forte tendência para a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas dos polímeros amiláceos. Se o resfriamento é lento acontece a expulsão da água (sinérese) pelo rearranjo das cadeias e a formação de ligação de hidrogênio polímero-polímero. Quando o resfriamento é rápido, ocorre a formação de gel pelo aprisionamento de água no interior do grânulo e a velocidade de retrogradação é diminuída significativamente (AGAMA-ACEVEDO; FLORES-SILVA; BELLO-PEREZ, 2019).

O Mixolab™ é uma ferramenta inovadora capaz de avaliar o comportamento da viscosidade de massas/pastas/misturas durante as etapas de mistura e aquecimento, medidas através do torque com variações de temperatura ou de velocidade de mistura, essa avaliação é importante para definir as características tecnológicas do amido e sua melhor aplicação (ROSELL; COLLAR; HAROS, 2007; FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010; AMORIM *et al.* 2016; SCHMIELE *et al.*, 2017; TASIGUANO *et al.*, 2019).

3.2.5 Aplicação em alimentos

O amido é uma matéria-prima com ampla aplicação na indústria de alimentos e não-alimentícia em função de características de versatilidade, abundância, baixo custo e afinidade com a matriz. Trata-se de um polissacarídeo relativamente barato, além de possuir propriedades funcionais tecnológicas muito utilizadas. No entanto, os amidos nativos possuem limitações para a aplicação e o desempenho satisfatório, o que pode ser melhorado através de modificações da estrutura. Dos hidrocoloides aplicados em alimentos, o amido representa mais de 85 %. O amido resistente, além dos efeitos benéficos em ser uma fibra alimentar solúvel e agir como potencial prebiótico, embora ainda não reconhecido, possui características desejáveis para ser utilizado como ingrediente em alimentos por ser agente espessante, gelificante e estabilizante (FUENTES-ZARAGOZA *et al.*, 2010; HUBER; BEMILLER, 2010; GIUBERTI *et al.*, 2019).

O amido resistente apresenta uma grande capacidade de absorção de água, sendo utilizado em molhos para melhorar as características reológicas, reduzir a aglomeração e melhorar a viscosidade, a consistência e a estabilidade. Por possuir estabilidade em diferentes faixas de pH, é amplamente aplicado aos alimentos ácidos como iogurtes. O amido resistente também pode ser utilizado em diversos produtos assados, doces, embutidos e fermentados (VILLARROEL *et al.*, 2018).

As fibras alimentares quando são aplicadas em produtos de panificação ocasionam a diluição do glúten e favorecem a interação química entre o glúten e o material fibroso, além de interromper a estrutura do glúten. Com isso, a adição de fibras dificulta o desenvolvimento de produtos com volumes e texturas de qualidade específicas. Mesmo diante desses fatores, o amido resistente vem sendo utilizado por apresentar propriedades não encontradas nas fibras tradicionais, como a capacidade de intumescimento, viscosidade, formação de gel e capacidade de ligar-se à água, proporcionando bom manuseio no processamento, desenvolvendo crocância, expansão, reduzindo a absorção de óleo de fritura e melhorado a textura no produto final (NASRIN; ANAL, 2014; ASHWAR *et al.* 2016; VERNAZA; CHANG, 2020).

Em seu estudo, He *et al.* (2019) utilizaram o AR2 e AR3 para aplicação em iogurte, a fim de aproveitar as propriedades de estabilidade e resistência ao ácido e aquecimento. Considerando que cada um possui diferentes propriedades, os autores observaram que o iogurte com AR2 apresentou menor expulsão de soro enquanto o iogurte com AR3 forneceu melhor viscosidade, controlou a acidez após a fermentação e apresentou efeito protetor aos micro-organismos probióticos. O AR3 é mais resistente ao calor fornecendo melhor aplicação em alimentos que são submetidos à processamento a altas temperaturas, enquanto o AR2 não possui estabilidade térmica e por isso é capaz de reter mais água quando gelatinizado.

Em um trabalho desenvolvido por nosso grupo de pesquisa foi possível produzir massa alimentícia com 1,65 % de amido resistente tipo 5, por porção (80 g), sem alterar as suas propriedades tecnológicas (GOMES *et al.*, 2017). Na Tabela 3.2 foram descritos outros trabalhos em que pode ser observada a aplicação de diferentes tipos de amido resistente em produtos alimentícios.

Tabela 3.2: Aplicação de diferentes tipos de amido resistente (AR) na produção de diferentes produtos de panificação ou derivados de cereais

Tipo de amido resistente	Produto alimentício	Principais resultados	Referências
Tipo 2	Pão	AR2 combinado com proteína vegetal e transglutaminase resultaram em diminuição do efeito negativo da proteína nas propriedades da massa e na qualidade do pão	Baldino <i>et al.</i> , 2020
Tipo 2	Bolo	AR2 de banana e milho foram comparados, sendo que os AR da banana resultou em maior viscosidade da massa, mas ambos não diferiram em relação a dureza do miolo e aceitação sensorial, mas o AR2 do milho resultou em maior teor de fibra alimentar	Magallanes-Cruz <i>et al.</i> , 2020
Tipo 2	Pão	10 a 20 % de AR na formulação resultou em pães com maior porosidade, maior volume específico e menor sinérese, conseqüentemente, menor taxa de retrogradação	Arp <i>et al.</i> , 2020
Tipo 2	Cookie sem glúten	AR foi estável ao tratamento térmico, aumento no teor de amido lentamente digerível, diminuição do índice glicêmico in vitro	Giuberti <i>et al.</i> , 2017
Tipo 2	Bebida láctea simbiótica e fermentada	Farinha de banana verde de 1 a 5 % (fonte de AR2) resultou no aumento da proteólise, no perfil de ácidos graxos, e no perfil de aromas. Bebidas com 3 % de farinha de banana apresentou menores índices aterogênicos e o índice trombogênico	Batista <i>et al.</i> , 2017
Tipo 2	Massa de pastel	AR2 promoveu a redução da absorção de gordura durante a fritura sem alterar as características de textura como elasticidade, fraturabilidade e dureza	Souza <i>et al.</i> , 2019
Tipo 2	Massa alimentícia sem glúten	AR aumentou a firmeza da massa alimentícia, diminuiu a perda de sólidos durante o cozimento e a adesividade, perda de 31 % do AR durante o cozimento a vapor, mas resultando num produto fonte de fibra	Foschia; Beraldo; Peressini, 2016
Tipo 2	Pão	Substituição da farinha de trigo por 12, 5% de AR 2, combinado com transglutaminase, glicose oxidase e xilanase permitiu propriedades da massa e do pão similares ao padrão	Altuna <i>et al.</i> , 2016
Tipo 2	Salsicha	AR de forma isolada diminui o rendimento por cozimento em função da menor retenção de água e afetou negativamente a aceitação global pelos avaliadores na análise sensorial. No entanto, os efeitos negativos foram melhorados com uso combinado de AR e β -glucana	Sarteshnizi <i>et al.</i> , 2015
Tipo 2	Bolo sem glúten	Aumento na elasticidade e diminuição na viscosidade aparente da massa, aumento na porosidade do miolo, manutenção na maciez do miolo durante a estocagem por 7 dias, sem alteração nas propriedades sensoriais	Tsatsaragkou <i>et al.</i> , 2015
Continuação...			
Tipo 3	Macarrão	12 % de AR na formulação promoveu redução na absorção de óleo durante a fritura e	Vernaza e

Tipo 3	instantâneo Análogo de queijo muzzarela	resultou em um produto com alto teor de fibra alimentar Adição de AR3 resultou em queijo com menor umidade e pH, aumento na dureza e diminuição da coesividade e elasticidade, substituição de 7 % da gordura Adição de 15 % de AR4, quando comparado a adição de farelo de trigo na mesma	Chang, 2020 Bi <i>et al.</i> , 2015
Tipo 4	Massa alimentícia tipo <i>Spaghetti</i>	proporção, resultou em massa com melhores características sensoriais, coloração mais clara, menor perda de sólidos no cozimento, maior firmeza e menor adesividade para textura e maior teor de fibra alimentar e de biodisponibilidade de minerais	Aribas <i>et al.</i> , 2020
Tipo 4	Pão	Em comparação com o pão contendo farelo de trigo, pães com AR4 apresentaram maior volume, miolo mais claro e com maior maciez, aumento na biodisponibilidade de minerais e menor índice glicêmico	Aribas <i>et al.</i> , 2019
Tipo 4	Snack de 3ª geração	Temperatura de extrusão de 136 °C resultou em produtos com maior índice de expansão e teor de AR4, sendo aceito sensorialmente	Escobar-Puentes <i>et al.</i> , 2019
Tipo 4	Pão	Uso do AR4, na avaliação em ratos <i>Wistar</i> , resultou em diminuição do pH do ceco, aumento no conteúdo mineral e na densidade dos ossos, melhor balanço intestinal entre lactobacilos e enterobactérias	Correa <i>et al.</i> , 2019
Tipo 4	Cookies	Redução de 44 % da glicose pós-prandial e 8 % da máxima concentração de glicose no sangue, quando comparado ao cookie padrão	Stewart e Zimmer, 2017
Tipo 4	Pão francês	Uso de 10, 20 e 30 % de AR resultou em perda na qualidade da massa e dos pães, mas a taxa de retrogradação foi diminuída com o uso do AR, resultando ainda em maior teor de fibra alimentar e menor índice glicêmico	Arp <i>et al.</i> , 2017
Tipo 4	Massa fresca pre-cozida	20 % de AR resultou em diminuição nas propriedades de textura e de cozimento, mas apresentou resultados similares para análise sensorial, quando comparado ao padrão	Punia <i>et al.</i> , 2019
Tipo 5	Massa alimentícia tipo talharim	11,99 % de AR5 e 1,94 % de glúten vital resultou em massa alimentícia com propriedades de textura e cozimento superior ao padrão	Santos <i>et al.</i> , 2017

Na indústria de cereais e derivados, principalmente na panificação, as proteínas responsáveis pelo desenvolvimento da rede de glúten (gliadina e glutenina) possuem grande importância para a fabricação de alimentos com propriedades tecnológicas e sensoriais adequadas. No entanto, o desafio na elaboração de produtos isentos de glúten ainda promove transtornos na indústria de alimentos (BRITES; SCHMIELE; STEEL, 2018).

O desenvolvimento de produtos sem glúten representa grande desafio pela dificuldade de reconstituir a estrutura, havendo grande interesse no estudo de novos ingredientes capazes de fornecer melhora nas qualidades tecnológicas, nutricionais e sensoriais, tendo o amido resistente demonstrado grande potencial para aplicação em esse tipo de alimento devido às propriedades inerentes a esta fibra alimentar (TSATSARAGKOU; GOUNAROPOULOS; MANDALA, 2014).

3.3 Doença celíaca

A doença celíaca é um tipo de intolerância alimentar permanente à ingestão de cereais que contém proteínas formadoras da rede de glúten. O glúten é uma rede tridimensional formada pelas proteínas gliadinas e gluteninas, encontradas principalmente em cereais como trigo, centeio, triticale e cevada. A doença celíaca, também conhecida como enteropatia ao glúten, enteropatia glúten-sensível ou espru celíaco, é uma doença crônica autoimune caracterizada por atrofia total ou parcial das vilosidades da mucosa do intestino delgado gerada pela inflamação induzida por ingestão de alimentos que contenham a gliadina, uma das proteínas responsáveis por formar a rede de glúten, sendo esta atrofia desencadeada pelos anticorpos do próprio organismo (BRITES; SCHMIELE; STEEL, 2018).

A doença celíaca manifesta-se em indivíduos geneticamente susceptíveis, provocando má absorção de nutrientes da dieta, sendo que quadros de desnutrição ou hipernutrição são comuns em celíacos. Os casos de hipernutrição nos indivíduos em tratamento ocorrem devido aos alimentos sem glúten possuírem uma alta quantidade de lipídios e carboidratos simples e de alta absorção em sua composição. O único tratamento para a doença celíaca é feito através da exclusão do glúten da dieta durante toda a vida, sendo assim, não é permitido o consumo dos grãos de trigo, centeio, aveia, triticale, cevada e seus derivados. Ao limitar sua dieta ao não consumo destes alimentos, as vilosidades do intestino delgado são regeneradas, permitindo que o indivíduo absorva e faça a digestão normal dos

nutrientes como carboidratos, proteínas, lipídeos, vitaminas e minerais (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Além da doença celíaca, existem outras doenças relacionadas ao glúten que são a alergia ao trigo e a sensibilidade ao glúten não celíaco. A alergia ao trigo é uma reação de hipersensibilidade às gliadinas, proteína presente no trigo. Esta sensibilidade pode ocorrer pela exposição através da pele ou vias aéreas. A sensibilidade ao glúten não celíaca é uma doença que ainda não foi muito bem descrita, mas é diagnosticada através da exclusão das duas anteriores, em que o paciente apresenta sintomas intestinais ou extraintestinais após a ingestão do glúten. O que essas doenças possuem em comum é o tratamento, em que deve ser feita uma dieta livre das proteínas formadoras do glúten (DEGEORGE *et al.*, 2017; RESENDE *et al.*, 2017; WATKINS; ZAWAHIR, 2017).

A remoção de produtos sem glúten da dieta é um grande desafio para os portadores da doença celíaca e para os profissionais da área de alimentos, principalmente pelos principais produtos que fazem parte dos hábitos alimentares da população ser à base trigo como pães, bolos, biscoitos, pizzas e massas; pelas opções limitadas de produtos no mercado, pelos produtos no mercado não possuírem boa aceitação pelos consumidores com baixo valor nutricional e elevado custo, sendo produtos de difícil acesso. Com isso, existe um grande interesse pelo desenvolvimento de novos produtos de panificação voltados para os consumidores com as doenças relacionadas ao glúten (CAPRILES; ARÊAS, 2011).

Os produtos sem glúten são desenvolvidos para atender aos pacientes diagnosticados com a doença celíaca e outras doenças relacionadas ao glúten que necessitam de dieta livre de glúten. No entanto, muitos consumidores que não possuem a doença celíaca, alergia ou sensibilidade ao glúten estão aderindo ao estilo de vida isenta de glúten, não possuindo o conhecimento de que a dieta livre de glúten possui menor perfil nutricional comparada às dietas com os produtos que contém a referida rede proteica, refletindo no ganho de peso e na qualidade de vida do consumidor. Esse aumento da procura por produtos sem glúten por não-celíacos aumenta ainda mais a demanda por produtos de qualidade nutricional melhorada (DENNIS; LEE; MCCARTHY, 2019; TREVISAN; PASINI; SIMONATO, 2019).

3.4 Alimentos sem glúten

A rede de glúten é a principal responsável pela estrutura de produtos derivados do trigo, possui as características de ser viscoelástico, aderente e insolúvel em água. As proteínas formadoras do glúten, gliadina e glutenina, quando submetidas a uma força mecânica na presença de água se entrelaçam e formam uma rede viscoelástica responsável por reter gases no processo de fermentação das massas e na liberação de vapor de água durante a cocção que fornecem as propriedades de volume específico e textura em produtos de panificação (FRANCO, 2015; PIRES; QUADROS; GADELHA, 2018).

Devido à importância tecnológica do glúten para a produção de diversos alimentos, a elaboração de produtos *glúten free* é um grande desafio. Para isso, é necessário realizar a substituição da farinha de trigo e a combinação de ingredientes que irão fornecer características que tornem o produto aceitável sensorialmente. A farinha de arroz é um substituto muito utilizado por não ser alergênica e uma matéria-prima versátil, de sabor suave, baixos níveis de sódio, alta proporção de amido facilmente digerível e uma das opções mais bem aceitas para desenvolvimento de produtos sem glúten. A farinha de arroz deve ser combinada com ingredientes tecnologicamente funcionais como os hidrocoloides, emulsificantes, produtos lácteos, proteínas, amido pré-gelatinizado e enzimas para melhorar as características reológicas da massa, proporcionando melhor capacidade de retenção de gases, favorecendo a textura e a vida de prateleira dos produtos (CAPRILES; ARÊAS, 2011; MARIANI *et al.*, 2015; PIRES; QUADROS; GADELHA, 2018).

As dietas que utilizam produtos sem glúten geram preocupações por possuírem elevadas quantidades de lipídeos, açúcares e sal e menores quantidades de fibras alimentares, carboidratos complexos e nutrientes essenciais, além de serem mais pobres sensorialmente e palatavelmente. Em produtos com glúten, a rede viscoelástica geralmente envolve os grânulos de amido, reduzindo o acesso às enzimas do trato gastrointestinal. No caso de produtos isentos de glúten, a farinha de trigo normalmente é substituída por formulações ricas em amido que, quando ingeridos, possuem uma alta resposta glicêmica devido à rápida digestão, o que pode levar ao desenvolvimento de diabetes tipo 2 devido à associação autoimune e descontrole glicêmico que a dieta sem glúten pode gerar. A utilização de fibras alimentares nos produtos sem glúten pode reduzir o nível de glicose no sangue pós-prandial (DI CAIRANO *et al.*, 2018; ARSLAN *et al.*, 2019; DENNIS; LEE; MCCARTHY, 2019; TREVISAN; PASINI; SIMONATO, 2019; LARRETXI *et al.*, 2020).

O enriquecimento de produtos sem glúten com fibras alimentares é importante por sua deficiência nesse tipo de produto e por suas funcionalidades fisiológicas que ajudam os pacientes com a doença celíaca. Estudos sugerem que a ingestão de fibras alimentares é capaz de reduzir a incidência de algumas doenças como a obesidade, doença coronária, diabetes tipo 2, hipertensão, acidente vascular cerebral, certos distúrbios gastrointestinais, melhora a imunidade, mantém a concentração de lipídeos séricos, ajuda na perda de peso, reduz a pressão arterial, regula e reduz a glicemia. Com isso, o enriquecimento dos produtos sem glúten com fibras alimentares aumenta o valor nutricional além de promover a melhora das características tecnológicas e sensoriais dos produtos (ARSLAN *et al.*, 2019).

A aplicação de fibras alimentares em produtos sem glúten é determinada pela característica que cada uma exerce no produto, determinando sua escolha e, na maioria das vezes, é necessária uma combinação de diferentes tipos para que possa obter um produto de qualidade. Algumas fibras alimentares, conhecidas também por hidrocoloides ou gomas, já vem sendo aplicadas em produtos de panificação demonstrando características satisfatórias. Recentemente, estudos voltados para aplicação do amido resistente estão em ascensão por ser uma fibra branca, de sabor suave e perfil de textura variável (ARSLAN *et al.*, 2019; KIUMARSI, 2019; LARRETXI *et al.*, 2020).

Os hidrocoloides são os principais e um dos ingredientes mais estudado para melhorar as características de produtos *glúten free*, sendo crucial para o preparo. Os hidrocoloides são capazes de melhorar a coesão e o comportamento viscoelástico da massa através da formação de géis, o que leva a uma melhora na expansão da massa e aglutinação com a água. Além disso, possuem as propriedades de pasta, geleificação, inchaço e endurecimento que irão variar de acordo com a quantidade e tipo de hidrocoloide, sendo os mais estudados a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), carboximetilcelulose (CMC), β -glucana, pectina, carragena, goma xantana, goma guar, goma alfarroba, goma locusta, goma tara e agarose (BENDER; SCHÖNLECHNER, 2020).

A goma xantana é um heteropolissacarídeo microbiano extracelular produzido por *Xanthomonas ssp.* durante fermentação aeróbica. A goma xantana foi o primeiro biopolímero natural produzido em escala industrial, sendo amplamente estudado, com atoxidade comprovada e largamente aplicado na indústria alimentícia. Mesmo em baixas concentrações, a goma xantana, quando dispersa em água, produz rapidamente uma solução viscosa e estável tanto a frio como a quente. Devido a pseudoplasticidade, esta solução possui caráter espessante, estabilizador e de suspensão, além de fornecer boa sensação na boca. Destaca-se

por possuir compatibilidade com a maioria dos sais, estabilidade em soluções ácidas e alcalinas, e resistência à degradação enzimática, à vários níveis de pH e altas temperaturas. Em produtos de panificação, a goma xantana é eficaz para maciez, retenção de ar e aumento da fixação de água na massa em função da alta hidratação (HABIBI; KHOSRAVI-DARANI; 2017).

O ágar é o primeiro ficocoloide utilizado como aditivo alimentar, extraído de algas marinhas da classe *Rhodophyceae*. Trata-se de um polissacarídeo formado por poucas variações da galactose, com poder de gelificação baseado nas ligações de hidrogênio formadas entre suas cadeias lineares. O ágar é insolúvel em água fria, mas possui ponto de fusão em aproximadamente 45 °C. Quando resfriada, forma um gel firme que não volta a derreter em temperaturas abaixo de 85 °C. Quanto aplicado à alimentos o ágar é capaz de melhorar a dureza e a textura, tornando a mistura mais palatável devido à elasticidade conferida, à eliminação da fragilidade e por reduzir a sinérese de géis, além de ser produzido como um pó branco desprovido de sabor (ARMISÉN; GAIATAS, 2009).

Entre os produtos de panificação, os mais consumidos pelos pacientes com doença celíaca são os biscoitos, sendo uma das principais fontes de carboidratos da dieta. Nos biscoitos tipo cream cracker, a rede de glúten possui o papel de fornecer uma massa coesa, mas não muito elástica, necessária para que ocorra uma adequada laminação, moldagem, corte e marcação (DI CAIRANO *et al.*, 2018).

Os produtos sem glúten não são populares por suas características sensoriais, além da textura de baixa qualidade e deficiente em aspectos como cor e sabor, sendo também uma preocupação para os que buscam o desenvolvimento de produtos de qualidade. Para a recuperação do sabor em produtos de panificação, uma das alternativas para uma melhora do sabor dos produtos sem glúten é a utilização da massa ácida (fermentação natural), capaz de gerar ácido lático e acético que eleva a acidez do produto fornecendo gosto ácido e compostos secundários de baixa massa molecular responsáveis pelo melhoramento de sabor e aroma. A atividade das proteases é melhorada por meio das condições do meio em uma fermentação natural, sendo capazes de degradar as proteínas, favorecendo a biodisponibilidade do nitrogênio. O ácido lático e outros ácidos orgânicos produzidos reduzem o pH do meio, podendo reduzir a velocidade de digestão do amido. Além disso, alguns estudos relataram a melhora do comportamento reológico de massas sem glúten com a utilização desta tecnologia (POUTANEN, 2009; BENDER; SCHÖNLECHNER, 2020; OLOJEDE; SANNI; BANWO, 2019).

3.5 Considerações finais

O amido resistente é considerado um ingrediente de alto desempenho na indústria de alimentos, atendendo às novas tendências do mercado por ser um aditivo natural. Além disso, apresenta inúmeros benefícios à saúde por ser uma fibra alimentar solúvel, apresentando coloração neutra, sabor suave e partículas finas com baixa retenção de água. Desta forma, melhora as propriedades dos alimentos em função das características tecnológicas de ação como agente espessante, gelificante e estabilizante. Os estudos sobre os novos métodos de produção e aplicação do amido resistente ainda estão em crescente evolução, sendo que há muitos fatores para serem bem definidos como eficiência do processo, produção em escala industrial, principalmente em relação à transferência de tecnologia, e propriedades e interações na matriz alimentícia.

3.6 Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) e ao Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) pelo suporte institucional. Ficamos gratos ainda pelo apoio financeiro do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (projeto Universal, protocolo 424938/2016-2), da FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (pela bolsa de estudos, identificador 13100) e da CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (código de financiamento 001).

3.7 Referências bibliográficas

AGAMA-ACEVEDO, E.; FLORES-SILVA, P. C.; BELLO-PEREZ, L. A. Cereal starch production for food applications. *In: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. Starches for food application: Chemical, technological and health properties.* United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 3, p. 71-102.

ALTUNA, L.; RIBOTTA, P. D.; TADINI, C. C. Effect of a combination of enzymes on dough rheology and physical and sensory properties of bread enriched with resistant starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 867–873, 2016.

AMORIM, M.; YOSHIDA, C.Y.; FELISBERTO, M. H. F.; CLERICI, M. T. P. S.; CHANG, Y. K.; SCHMIELE, M. Avaliação reológica em MixolabTM de farinha de arroz e amidos fosfatados por método não convencional. *In: XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2016, Gramado. Anais do XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Gramado, Rio Grande do Sul, 2016.

ANTUNES, K. H.; FACHI, J. L.; PAULA, R.; SILVA, E. F.; PRAL, L. P.; SANTOS, A. A.; DIAS, G. B. M.; VARGAS, J. E.; PUGA, R.; MAYER, F. Q.; MAITO, F.; ZÁRATE-BLADÉS, C. R.; AJAMI, N. J.; SANT'ANA, M. R.; CANDREVA, T.; RODRIGUES, H. G.; SCHMIELE, M.; CLERICI, M. T. P. S.; PROENÇA-MODENA, J. L. VIEIRA, A. T.; MACKAY, C. R.; MANSUR, D.; CABALLERO, M. T.; MARZEC, J.; LI, J.; WANG, X.; BELL, D.; POLACK, F. P.; KLEEBCERGER, S. R.; STEIN, R. T.; VINOLO, M. A. R.; SOUZA, A. P. D. Microbiota-derived acetate protects against respiratory syncytial virus infection through a GPR43-type 1 interferon response. **Nature Communications**, v. 10, n. 3273, 2019.

ARAÚJO, H. M. C.; ARAÚJO, W. M. C.; BOTELHO, R. B. A.; ZANDONADI, R. P. Doença celíaca, hábitos e práticas alimentares e qualidade de vida. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 3, p. 467-474, 2010.

ARIBAS, M.; KAHRAMAN, K.; KOKSEL, H. Effects of resistant starch type 4 supplementation of bread on in vitro glycemic index value, bile acid binding capacity and mineral bioavailability. **Cereal Chemistry**, p. 1-9, 2019.

ARIBAS, M.; KAHRAMAN, K.; KOKSEL, H. In vitro glycemic index, bile acid binding capacity and mineral bioavailability of spaghetti supplemented with resistant starch type 4 and wheat bran. **Journal of Functional Foods**, n. 103778, 2020.

ARMISÉN, R.; GAIATAS, F. Agar. *In: PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. Handbook of Hydrocolloids*, Woodhead Publishing, 2009. ed. 2, cap. 4, p. 82–107.

ARP, C. G.; CORREA, M. J.; FERRERO, C. Kinetic study of staling in breads with high-amylase resistant starch. **Food Hydrocolloids**, n. 105879, 2020.

ARP, C. G.; CORREA, M. J.; ZULETA, Á.; FERRERO, C. Techno-functional properties of wheat flour-resistant starch mixtures applied to breadmaking. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 52, n. 2, p. 550–558, 2017.

ARSLAN, M.; RAKHA, A.; XIAOBO, Z.; MAHMOOD, M. A. Complimenting gluten free bakery products with dietary fiber: Opportunities and constraints. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 194–202, 2019.

ASHWAR, B. A.; GANI, A.; SHAH, A.; WANI, I. A.; MASOODI, F. A. Preparation, health benefits and applications of resistant starch – a review. **Starch/Stärke**, v. 68, n. 3–4, p. 287–301, 2016.

BALDINO, N.; CARNEVALE, I.; LAITANO, F.; LUPI, F. R.; CURCIO, S.; GABRIELE, D. Formulation of bread model doughs with resistant starch, vegetable proteins and transglutaminase. **European Food Research and Technology**, v. 246, p. 397-408, 2020.

BATISTA, A. L. D.; SILVA, R.; CAPPATO, L. P.; FERREIRA, M. V. S.; NASCIMENTO, K. O.; SCHMIELE, M.; ESMERINO, E. A.; BALTHAZAR, C. F.; SILVA, H. L. A.; MORAES, J.; PIMENTEL, T. C.; FREITAS, M. Q.; RAICES, R. S. L.; SILVA, M. C.; CRUZ, A. G. Developing a synbiotic fermented milk using probiotic bacteria and organic green banana flour. **Journal of Functional Foods**, v. 38, p. 242–250, 2017.

BEMILLER, J. N. Resistant starch. *In*: WELTI-CHANES, J.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.; CAMPANELLA, O.; TEJADA-ORTIGOZA, V. **Science and Technology of Fibers in Food Systems**. Food Engineering Series, 2020. cap. 7, p. 153-183.

BENDER, D.; SCHÖNLECHNER, R. Innovative approaches towards improved gluten-free bread properties. **Journal of Cereal Science**, v. 91, n. 102904, 2020.

BI, W.; ZHAO, W.; LI, D.; LI, X.; YAO, C.; ZHU, Y.; ZHANG, Y. Effect of resistant starch and inulin on the properties of imitation mozzarella cheese. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 1, p. 159–171, 2015.

BRITES, L. T. G. F.; SCHMIELE, M.; STEEL, C. J. Gluten-free bakery and pasta products. *In*: Grumezescu, A.; Holban, A. M. **Alternative and replacement foods**, 1. ed., v. 17, cap. 13, p. 385-410, 2018.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Advances in the formulation of gluten-free breads: Technological and nutritional aspects. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 129-136, 2011.

CHANG, Y. K.; SCHMIELE, M.; HORI, L. K. T.; CLERICI, T. P. S. **Processo de obtenção de amido resistente misto do tipo 3 e 5. Amido resistente obtido e uso**. Acesso em 20 jun 2020. Disponível em: https://patentes.inova.unicamp.br/item/1121_resistente/.

CLERICI, M. T. P. S.; SAMPAIO, U. M.; SCHMIELE, M. Identification and analysis of starch. *In*: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for food application: Chemical, technological and health properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 2, p. 23-69.

CODEX ALIMENTARIUS. **Guidelines on nutrition labelling CAC/GL 2-1985 as last amended 2010**. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Secretariat of the Codex Alimentarius Commission, FAO. Rome: FAO; 2013.

- CORREA, M. J.; GIANNUZZI, L.; WEISSTAUB, A. R.; ZULETA, A.; FERRERO, C. Chemically modified resistant starch in breadmaking: Impact on bone, mineral metabolism and gut health of growing Wistar rats. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 1, 239-247, 2019.
- DEGEORGE, K. C.; FRYE, J. W.; STEIN, K. M.; ROLLINS, L. K.; MCCARTER, D. F. Celiac disease and gluten sensitivity. **Primary Care: Clinics in Office Practice**, v. 44, n.4, p. 693–707, 2017.
- DEMARTINO, P.; COCKBURN, D. W. Resistant starch: impact on the gut microbiome and health. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 61, p. 66–71, 2020.
- DENNIS, M.; LEE, A. R.; MCCARTHY, T. Nutritional considerations of the gluten-free diet. **Gastroenterology Clinics of North America**, n. 48, p. 53–72, 2019.
- DI CAIRANO, M.; GALGANO, F.; TOLVE, R.; CARUSO, M. C.; CONDELLI, N. Focus on gluten free biscuits: Ingredients and issues. **Trends in Food Science & Technology**, v. 81, p. 203–212, 2018.
- ESCOBAR-PUENTES, A.; RINCÓN, S.; GARCÍA-GURROLA, A.; ZEPEDA, A.; CALVO-LÓPEZ, A. D.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Development of a third-generation snack with type 4 resistant sorghum starch: Physicochemical and sensorial properties. **Food Bioscience**, n. 100474, 2019.
- FOSCHIA, M.; BERALDO, P.; PERESSINI, D. Evaluation of the physicochemical properties of gluten-free pasta enriched with resistant starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 2, p. 572–577, 2016.
- FRANCO, V. A. **Desenvolvimento de pão sem glúten com farinha de arroz e de batata-doce**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Goiás: Goiânia, 2015.
- FUENTES-ZARAGOZA, E.; RIQUELME-NAVARRETE, M. J.; SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J.A. Resistant starch as functional ingredient: A review. **Food Research International**, n. 43, p. 931–942, 2010.
- FUENTES-ZARAGOZA, E.; SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; SENDRA, E.; SAYAS, E.; NAVARRO, C.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. Resistant starch as prebiotic: a review. **Starch/Stärke**, n. 63, p. 406-415, 2011.
- GIUBERTI, G.; MARTI, A.; FORTUNATI, P.; GALLO, A. Gluten free rice cookies with resistant starch ingredients from modified waxy rice starches: Nutritional aspects and textural characteristics. **Journal of Cereal Science**, v. 76, p. 157–164, 2017.
- GIUBERTI, G.; MARTI, A.; GALLO, A.; GRASSI, S.; SPIGNO, G. Resistant starch from isolated white sorghum starch: Functional and physicochemical properties and resistant starch retention after cooking. A comparative study. **Starch/Stärke**, n. 71, 1800194, 2019.
- GOMES, P. T. G.; SANTOS, M. P.; AMARAL, T. N.; SCHMIELE, M. Amido resistente tipo 5 pré-gelatinizado em massa alimentícia. *In*: III Congresso Nacional de Alimentos e Nutrição,

2017, Ouro Preto. **Anais do III Congresso Nacional de Alimentos e Nutrição**, Ouro Preto, Minas Gerais, 2017.

HABIBI, H.; KHOSRAVI-DARANI, K. Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 10, p. 130–140, 2017.

HE, J.; HAN, Y.; LIU, M.; WANG, Y.; YANG, Y.; YANG, X. Effect of 2 types of resistant starches on the quality of yogurt. **Journal of Dairy Science**, v. 5, n. 102, 2019.

HE, Y.; WANG, J.; LI, F.; SHI, Y. Microbiota might play a role in SARS-CoV-2 infection. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, n. 1302, 2020.

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N. Modified starch: Chemistry and properties. *In*: BERTOLINI, A. C. **Starches: Characterization, properties, and applications**, cap. 8, p. 145-203, 2010.

JAECKEL, L. Z.; SCHMIELE, M.; SILVA, R. S.; CHANG, Y. K. Influence of the extrusion process on the technological properties of hydroxypropylated cross-linked cassava starch. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 7305–7312, 2015.

KHOOSANI, A. A.; BIRCH, J.; BEKHIT, A. E. A. Resistant starch preparation methods. **Encyclopedia of Food Chemistry**, v. 2, p. 390-394, 2019.

KIUMARSIA, M.; SHAHBAZIC, M.; YEGANEHZADA, S.; MAJCHRZAK, D.; LIELEGD, O.; WINKELJANN, B. Relation between structural, mechanical and sensory properties of gluten free bread as affected by modified dietary fibers. **Food Chemistry**, v. 277, p. 664–673, 2019.

LARRETXI, I.; CHURRUCA, I.; NAVARRO, V.; MIRANDA, J.; LASA, A.; BUSTAMANTE, M. A.; SIMON, E. Effect of analytically measured fiber and resistant starch from gluten free products on the diets of individuals with celiac disease. **Nutrition**, v. 70, n. 110586, 2020.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. L. Resistant starch and its physicochemical properties. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, 2003.

LOCKYER, S.; NUGENT, A. P. Health effects of resistant starch. **British Nutrition Foundation Nutrition Bulletin**, n. 42, p. 10–41, 2017.

MAGALLANES-CRUZ, P. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; TOVAR, J.; CARMONA-GARCIA, R. Effect of the addition of thermostable and non-thermostable type 2 resistant starch (RS2) in cake batters. **LWT - Food Science and Technology**, n. 108834, 2019.

MARIANI, M.; OLIVEIRA, V. R.; FACCIN, R.; RIOS, A. O.; VENZKE, J. G. Elaboration and evaluation of gluten-free cookies made with rice bran and rice and soy flours. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 1, p. 70-78, 2015.

MASATCIOGLU T. M.; SUMER, Z.; KOKSEL, H. An innovative approach for significantly increasing enzyme resistant starch type 3 content in high amylose starches by using extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, n. 74, p. 95-102, 2017.

NASRIN, T. A.; ANAL, A. K. Resistant starch: properties, preparations and applications in functional foods. *In*: NOOMHORM, A.; AHMAD, I.; ANAL, A. K. **Functional foods and dietary supplements: processing effects and health benefits**. Wiley, Hoboken, p. 228–253, 2014.

OLADELE, E. The implications of sample preparation on the quantification of resistant starch type 1 and related nutritional starch fractions in plantain (*Musa AAB*). **Food Anal. Methods**, v. 10, n. 6, p. 1909–1913, 2017.

OLOJEDE, A. O.; SANNI, A. I.; BANWO, K. Rheological, textural and nutritional properties of gluten-free sourdough made with functionally important lactic acid bacteria and yeast from Nigerian sorghum. **LWT - Food Science and Technology**, n. 108875, 2019.

ÖZTÜRK, S.; MUTLU, S. Physicochemical Properties, Modifications, and Applications of Resistant Starches. *In*: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 8, p. 297-325.

PIRES, P. S.; QUADROS, G. S. L.; GADELHA, G. G. P. Development and characterization of gluten-free bread based on vegetable flour. **Exacta**, v. 11, n. 1, p. 85-95, 2018.

POUTANEN, K.; FLANDER, L.; KATINA, K. Sourdough and cereal fermentation in a nutritional perspective. **Food Microbiology**, n. 26, p. 693–699, 2009.

PUNIA, S.; SIROHA, A. K.; SANDHU, K. S.; KAUR, M. Rheological behavior of wheat starch and barley resistant starch (type IV) blends and their starch noodles making potential. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 130, p. 595–604, 2019.

RESENDE, P. V. G.; SILVA, N. L. M.; SCHETTINO, G. C. M.; LIU, P. M. F. Gluten related disorders. **Revista Médica de Minas Gerais**, v. 27, n. 3, p. 51-58, 2017.

ROSELL, C. M.; COLLAR, C.; HAROS, M. Assessment of hydrocolloid effects on the thermomechanical properties of wheat using the Mixolab. **Food Hydrocolloids**, v. 3, n. 21, p. 454–462, 2007.

ROSS, A. S. Starch in Foods. *In*: WROLSTAD, R. E. **Food Carbohydrate Chemistry**, 2012. cap. 7, v. 1, p. 107-133.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 1, p. 1-17, 2006.

SANTOS, M. P.; GOMES, P. T. G.; AMARAL, E. F. G.; COSTA, B. A. F.; AMARAL, T. N.; SCHMIELE, M. Um novo amido resistente aplicado em massa alimentícia. *In*: III Jornada de Engenharia de Alimentos, 2017, Diamantina. **Anais da III Jornada de Engenharia de Alimentos**, Diamantina, Minas Gerais, 2017.

SARTESHNIZI, R. A.; HOSSEINI, H.; BONDARIANZADEH, D.; COLMENERO, F. J.; KHAKSAR, R. Optimization of prebiotic sausage formulation: Effect of using β -glucan and resistant starch by D-optimal mixture design approach. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 704–710, 2015.

SCHMIELE, M.; FELISBERTO, M. H. F.; CLERICI, M. T. P. S.; CHANG, Y. K. Mixolab™ for rheological evaluation of wheat flour partially replaced by soy protein hydrolysate and fructooligosaccharides for bread production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, Part B, p. 259-269, 2017.

SCHMIELE, M.; SAMPAIO, U. M.; CLERICI, M. T. P. S. Basic principles: Composition and properties of starch. *In*: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for food application: Chemical, technological and health properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 1, p. 1-22.

SCHMIELE, M.; SAMPAIO, U. M.; GOMES, P. T. G.; CLERICI, M. T. P. S. Physical modifications of starch. *In*: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for food application: Chemical, technological and health properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 6, p. 223-269.

SHAIKH, F.; ALI, T. M.; MUSTAFA, G.; HASNAIN, A. Comparative study on effects of citric and lactic acid treatment on morphological, functional, resistant starch fraction and glycemic index of corn and sorghum starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 314–327, 2019.

SHI, J.; SUN Z.; SHI, Y. Improved in vitro assay of resistant starch in cross-linked phosphorylated starch, **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 210-214, 2019.

SILVEIRA, M. P.; NEVES, N. A.; SILVEIRA, J. V. W.; SCHMIELE, M. Nanotechnology applied to cereal grains and cereal-based products and its food safety. *In*: MOLINA, G.; INAMUDDIN; PELISSARI, F. M.; ASIRI, A. M. **Food application of nanotechnology**. Boca Raton: CRC Press, 2019. cap. 9, p. 211-223.

SOUZA, A. L.; SILVEIRA, M. P.; SCHMIELE, M. Produção e caracterização de massa de pastel integral com diferentes teores de farelo de trigo. *In*: IV Jornada de Engenharia de Alimentos, 2019, Diamantina. **Anais do IV Jornada de Engenharia de Alimentos**, Diamantina, Minas Gerais, 2019.

STEWART, M. L.; ZIMMER, J. P. A high fiber cookie made with resistant starch type 4 reduces post-prandial glucose and insulin responses in healthy adults. **Nutrients**, v. 9, n. 3, p. 237-245, 2017.

TACER-CABAA, Z.; NILUFER-ERDIL, D. Resistant starch. **Encyclopedia of Food Chemistry**, n. 3, p. 571-575, 2019.

TASIGUANO, B. L.; VILLARREAL, C.; SCHMIELE, M.; VERNAZA, M. G. Effect of cooking time of pumpkin (*Cucurbita maxima*) and the addition of glucose oxidase on the increase of resistant starch in loaf bread. **Información Tecnológica**, v. 30, n.3, p. 167-178, 2019.

- TREVISAN, S.; PASINI, G.; SIMONATO, B. An overview of expected glycaemic response of one ingredient commercial gluten free pasta. **LWT - Food Science and Technology**, n. 109, p. 13–16, 2019.
- TSATSARAGKOU, K.; GOUNAROPOULOS, G.; MANDALA, I. Development of gluten free bread containing carob flour and resistant starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 58, n. 1, p. 124–129, 2014.
- TSATSARAGKOU, K.; PAPANTONIOU, M.; MANDALA, I. Rheological, physical, and sensory attributes of gluten-free rice cakes containing resistant starch. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 2, p. 341–348, 2015.
- VERNAZA, M. G.; CHANG, Y. K. Resistant starch and soy protein isolate in instant noodles obtained by conventional and vacuum frying. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, n. e2018239., 2020.
- VILLARROEL, P.; GÓMEZ, C.; VERA C.; TORRES J. Almidón resistente: Características tecnológicas e intereses fisiológicos. **Revista Chilena de Nutrición**, v. 3, n. 45, p. 271-278, 2018.
- WATKINS, R. D.; ZAWAHIR, S. Celiac Disease and Nonceliac Gluten Sensitivity. **Pediatric Clinics of North America**, v. 64, n. 3, p. 563–576, 2017.
- WONG, T. H. T.; LOUIE, J. C. Y. The relationship between resistant starch and glycemic control: A review on current evidence and possible mechanisms. **Starch/Stärke**, v. 69, n. 1600205, 2017.
- YE, J.; LUO, S.; HUANG, A.; CHEN, J.; LIU, C.; MCCLEMENTS, D. J. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 135–142, 2019.

4 – ARTIGO 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO RESISTENTE MISTO PREGELATINIZADO POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

Paula Thamara Goecking Gomes¹, Letícia Aparecida Morais¹, Ulliana Marques Sampaio²,
Gabriela Maria de Oliveira², Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici², Marcio Schmiele^{1*}

¹Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

²Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

RESUMO

O amido resistente provou ser um importante ingrediente na indústria de alimentos em função das propriedades funcionais nutricionais e tecnológicas intrínsecas deste tipo de fibra alimentar solúvel. Além disso, o desenvolvimento de metodologias eficientes para a produção é necessário. Neste trabalho foi estudado o efeito do processo de extrusão termoplástica, com diferentes níveis de ácidos graxos, para a produção de amido resistente misto. Um Planejamento de Misturas Simplex Centróide foi realizado com as variáveis independentes: ácido butírico, ácido láurico e ácido esteárico em adição (0 a 6 %) ao amido de milho nativo. As variáveis dependentes avaliadas foram as propriedades de pasta e as propriedades físico-químicas do amido resistente produzido. Os resultados foram submetidos à análise estatística por Metodologia de Superfície de Resposta ($p \leq 0,1$ e $R^2 \geq 0,80$). Observou-se que as maiores influências nas respostas foram proporcionadas pelo ácido butírico, seguido pelo ácido esteárico. O ponto otimizado foi determinado em 0,44 de ácido butírico e 0,56 de ácido esteárico, para os níveis codificados, com produção de amido resistente misto (tipos 3, 4 e 5) pré-gelatinizado de 27,40 %, com uma desejabilidade de 84,55 %.

Palavras-chave: Ácidos graxos. Complexo amilose-lipídeo. Propriedades funcionais. Fibra alimentar.

ABSTRACT

Production and characterization of pre-gelatinized multi-type resistant starch by thermoplastic extrusion. Resistant starch has proven to be an important ingredient in the food industry due to the intrinsic nutritional value and technological properties of this type of soluble dietary fiber. In addition, the development of effective methodologies for production is necessary. In this work, the effect of the thermoplastic extrusion process, with different levels of fatty acids, to produce multi-type resistant starch was studied. A Simplex Centroid Mixture Design was carried out with the independent variables: butyric acid, lauric acid and stearic acid in addition (0 to 6 %) to native corn starch. The dependent variables evaluated were the paste and the physicochemical properties of the multi-type resistant starch produced. The results were submitted to statistical analysis by Response Surface Methodology ($P \leq 0.1$ and $R^2 \geq 0.80$). It was observed that the major influences on responses were provided by butyric acid, followed by stearic acid. The optimized point was determined at 0.44 butyric acid and 0.56 stearic acid, for the coded levels, with the production of 27.40 % multi-type resistant starch (types 3, 4 and 5) pre-gelatinized, with the desirability of 84.55 %.

Key words: Fatty acids. Amylose-lipid complex. Functional properties. Dietary fiber.

4.1 Introdução

O amido é o carboidrato de reserva mais abundante nas plantas e representa cerca de 70 a 80 % da fonte energética para o organismo humano. Trata-se de um homopolissacarídeo formado por ligações glicosídicas α -1 \rightarrow 4 e α -1 \rightarrow 6 de α -D-glicopirranose. Quanto à digestibilidade, o amido pode ser classificado como rapidamente digerível, lentamente digerível ou amido resistente. O amido resistente não digerido no trato gastrointestinal superior é fermentado pelas bifidobactérias naturalmente presentes no cólon, assumindo comportamento semelhante às fibras alimentares com propriedades prebióticas, proporcionando aumento do volume fecal, diminuição do pH em função da produção de ácidos graxos de cadeia curta (ácido acético, propiônico e butírico), acelerando o crescimento e a atividade fisiológica da microbiota e suprimindo o crescimento de bactérias indesejáveis (GONZÁLEZ-SOTO *et al.*, 2006; ÖZTÜRK; MUTLU, 2019).

Por apresentar comportamento semelhante às fibras alimentares, o amido resistente é considerado um ingrediente de alta qualidade e performance, possuindo grande potencial para aplicação em alimentos. O amido resistente possui propriedades tecnológicas variadas como perfil de textura, coloração neutra, sabor suave, partículas finas, menor retenção de água na formulação quando comparada às fibras tradicionais, baixa capacidade de absorção de óleo e maior temperatura de gelatinização (ÖZTÜRK; MUTLU, 2019). No caso do amido resistente pré-gelatinizado, a capacidade de absorção e solubilidade em água é aumentado e a temperatura de gelatinização é diminuída drasticamente. Este comportamento pode proporcionar o uso do amido resistente pré-gelatinizado em produtos de panificação, lácteos e cárneos.

O amido resistente é dividido em cinco tipos de acordo com a origem da resistência. O tipo 1 (AR1) é o fisicamente inacessível, o tipo 2 (AR2) é o amido nativo com alto grau de cristalinidade e/ou não gelatinizado, o tipo 3 (AR3) é o amido retrogradado, o tipo 4 (AR4) é o amido quimicamente modificado e o tipo 5 (AR5) é o amido resistente formado pelo complexo amilose-lipídeo. O AR5 possui as vantagens de apresentar maior estabilidade ao calor que o tipo 2 e requerer menor esforço para o processamento químico ou físico do que os tipos 3 e 4 (BORRIES-MEDRANO *et al.*, 2018; KHOOZANI; BIRCH; BEKHIT, 2019; YE *et al.*, 2019).

O amido resistente pode ser produzido por meio de modificação química, enzimática, física ou genética. O AR3 é produzido fisicamente através do aquecimento na

presença de umidade, provocando a gelatinização do amido, seguido do resfriamento controlado para que ocorra a retrogradação com alto grau de cristalinidade. O AR4 é formado pela modificação de sua estrutura por interações químicas que pode ser através da eterificação, esterificação, oxidação e fosforilação ou reticulação das moléculas (amido inter cruzado) (TACER-CABA; NILUFER-ERDIL, 2019).

A produção do AR5 por via convencional ocorre por modificação enzimática e física. A pululanase é responsável por realizar a desramificação das cadeias laterais da amilopectina e, posteriormente ocorre a complexação com os ácidos graxos. Porém, os processos que utilizam vias enzimáticas acarretam na geração de efluentes e possuem alto custo. A extrusão termoplástica é uma tecnologia vantajosa pelo curto tempo de processamento e por não gerar resíduos, além disso, ocorre a gelatinização do amido durante o processamento, proporcionando a aplicação em alimentos que não são submetidos ao aquecimento (STEEL *et al.*, 2012; BORRIES-MEDRANO *et al.*, 2018; CHANG *et al.*, 2020).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir amido resistente misto, do tipo 3, 4 e 5, pré-gelatinizado por extrusão termoplástica a partir do amido de milho e os ácidos graxos butírico, láurico e esteárico, avaliar suas características físico-químicas e tecnológicas e obter os parâmetros de otimização.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas foram o amido de milho, o ácido butírico 99,7 % (C4:0 – ácido butanóico), o ácido láurico 98 % (C12:0 – ácido duodecanóico) e ácido esteárico 95 % (C18:0 – ácido octadecanóico).

O projeto está cadastrado sob número AB382F6 no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) do Ministério do Meio Ambiente da República Federativa do Brasil.

4.2.2 Delineamento experimental

A avaliação do uso dos ácidos graxos sobre as propriedades tecnológicas dos ensaios foi realizada através do Planejamento de Misturas Simplex Centroides com três variáveis independentes: x_1 = ácido butírico; x_2 = ácido láurico e x_3 = ácido esteárico, de acordo com a Tabela 4.1. Um ensaio controle contendo somente amido de milho nativo foi elaborado para acompanhamento do processo.

Tabela 4.1: Planejamento de Misturas Simplex Centroides com 3 variáveis independentes: ácido butírico, ácido láurico e ácido esteárico em nível codificado e nível real (g / 100 g de amido de milho nativo) para as formulações

Ensaio	Nível codificado			Nível real		
	Ácido butírico	Ácido láurico	Ácido esteárico	Ácido butírico	Ácido láurico	Ácido esteárico
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3
1	1,000	0,000	0,000	6,00	0,00	0,00
2	0,000	1,000	0,000	0,00	6,00	0,00
3	0,000	0,000	1,000	0,00	0,00	6,00
4	0,500	0,500	0,000	3,00	3,00	0,00
5	0,500	0,000	0,500	3,00	0,00	3,00
6	0,000	0,500	0,500	0,00	3,00	3,00
7	0,667	0,167	0,167	4,00	1,00	1,00
8	0,167	0,667	0,167	1,00	4,00	1,00
9	0,167	0,167	0,667	1,00	1,00	4,00
10	0,333	0,333	0,333	2,00	2,00	2,00
11	0,333	0,333	0,333	2,00	2,00	2,00
12	0,333	0,333	0,333	2,00	2,00	2,00

Fonte: elaboração própria, 2020.

4.2.3 Processamento dos ensaios

As matérias-primas dos ensaios foram misturadas em batedeira planetária HB 12 (Hypólito, Ferraz de Vasconcelos, Brasil). Para os cálculos das formulações foram consideradas a umidade do amido de milho e a pureza dos ácidos graxos. O condicionamento foi realizado através da adição lenta e gradual de água destilada até que a mistura atingisse 18 % de umidade, assegurando-se a uniformidade da homogeneização. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em embalagem de polietileno de baixa densidade e mantidas sob refrigeração (4 °C) durante 24 h para atingir o equilíbrio hídrico.

As frações condicionadas foram extrusadas em extrusor dupla-rosca corrotacional encaixada ZKS 30 (Werner Pleiderer Corp., Ramsey, Estados Unidos) com temperaturas de

65, 90, 115, 140 °C nas 1^a, 2^a, 3^a e 4^a zonas de aquecimento, respectivamente; velocidade de rotação da rosca de 350 rpm, taxa de alimentação de 12,96 kg.h⁻¹, utilizando-se alimentador horizontal e volumétrico K2V-T20 (K-Tron Soder, Pitman, Estados Unidos) e matriz de dois orifícios de 4,00 mm de diâmetro cada, com temperatura de 140 °C. O sistema de corte foi composto por uma faca com rotação de 100 rpm utilizando-se cortador rotativo FM56C (SXE, Cleverland, Estados Unidos). A configuração da rosca (L/D = 29) utilizada a partir da extremidade da alimentação em direção à matriz, considerando o número de elementos : elemento (n : a/b ou KBc/d/a) foi: 2 : 60/30; 2 : 42/21; 2 : 28/14; 1 : KB90/5/28; 2 : 28/14; 6 : 20/10; 1 : KB90/5/28; 1 : 28/14; 8 : 20/10; 1 : KB90/5/28; 1 : 28/14; 1 : 14/14; 5 : 20/10; 1 : 10/10; 1 : 20/10; onde “a” é o comprimento do elemento (mm), “b” é a distância entre as cristas de cada elemento (mm), “KB” (*kneading block*) é um elemento de amassamento, “c” é o ângulo formado pelas cristas adjacentes e “d” é o número de cristas do elemento de amassamento.

O produto extrusado foi submetido à secagem em estufa TE-394/2 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) com circulação e renovação forçada de ar a 85 °C até umidade final inferior a 10,0 %. As amostras obtidas nos ensaios foram trituradas em moinho de bola TE-350 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) até tamanho de partícula inferior a 250 µm e acondicionadas em embalagem de polipropileno biorientado e armazenadas à temperatura ambiente.

4.2.4 Variáveis dependentes

Os ensaios foram avaliados quanto ao (à):

4.2.4.1 Propriedades de pasta da mistura de amido com os ácidos graxos

O comportamento viscoamilográfico foi determinado através do método 162 da International Association of Cereal Science and Technology (ICC, 1996), em viscosímetro RVA-4500 (Perten, Warriewood, Austrália). O perfil utilizado para a análise foi o Standard 1. O peso da amostra utilizada foi de 2,5g (em base seca) e a análise foi realizada em triplicata.

4.2.4.2 Energia mecânica específica (EME)

A EME foi determinada por meio de metodologia proposta por Guerrero *et al.* (2012). A análise foi realizada em triplicata e o resultado foi expresso em kW.kg^{-1} . Os valores foram determinados utilizando a Equação 4.1:

$$EME = \frac{(VR * PM * Torque)}{(VR_{m\acute{a}x} * Q * 100)} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde: EME = energia mecânica específica (kW.kg^{-1}); VR = velocidade da rosca (rpm); PM = potência do motor (kW.h^{-1}); Torque (%); $VR_{m\acute{a}x}$ = velocidade de rosca máxima (rpm); Q = vazão de alimentação (kg.h^{-1}).

4.2.4.3 Índice de expansão

O índice de expansão é dado pela razão entre o diâmetro do produto final em relação à matriz, conforme metodologia proposta por Chávez-Jáuregui, Silva e Arêas (2000). As medidas das dimensões dos extrusados foram realizadas com paquímetro analógico Western (modelo profissional 150 mm). A análise foi realizada com seis repetições.

4.2.4.4 Densidade aparente

A densidade aparente dos extrusados foi determinada de acordo com Chávez-Jáuregui, Silva e Arêas (2000). As medidas das dimensões dos extrusados foram realizadas com paquímetro analógico Western (modelo profissional 150 mm) e a massa das amostras foi determinada em balança analítica AUY220 (Shimadzu, Tokyo, Japão). A análise foi realizada com seis repetições. O cálculo foi feito através da razão entre a massa e o volume da amostra, como apresentado na Equação 4.2.

$$\rho = \frac{m}{(\pi * c * (\frac{d}{2})^2)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde: ρ = Densidade (g/cm^3); m = massa da amostra (g); c = comprimento da amostra (cm); d = diâmetro da amostra (cm).

4.2.4.5 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O IAA e o ISA foram avaliados através do método proposto por Anderson *et al.* (1969), com modificações descritas por Schmiele (2009). Uma amostra de 0,5 g (base seca) foi mantida em suspensão em 10 mL de água destilada a 25 °C por 30 minutos, sob agitação intermitente, em tubos cônicos tipo falcon de centrífuga com capacidade de 15 mL. A

suspensão foi centrifugada a 2862 x g por 10 minutos em centrífuga 206BL (Famen, Guarulhos, Brasil). O sobrenadante foi evaporado e seco em estufa com renovação e circulação forçada de ar TE-394/1 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 105 °C por 4 horas. A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem. Para o cálculo do IAA foi utilizada a Equação 4.3 e para o ISA a Equação 4.4.

$$IAA = \frac{M_{rc}}{M_a - M_{re}} * 100 \quad (\text{Eq. 4.3}) \quad \quad \quad ISA = \frac{M_{re}}{M_a} * 100 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde: IAA = índice de absorção de água (%); ISA = índice de solubilidade em água (%); M_{rc} = massa do resíduo centrifugação (g); M_a = massa da amostra (g, em base seca); M_{re} = massa do resíduo de evaporação (g).

4.2.4.6 Índice de absorção de óleo (IAO)

O IAO foi avaliado de acordo com metodologia proposta por Wang *et al.* (2009), com modificações. Uma amostra de 1,0 g (base seca) foi mantida em suspensão em 10 mL de óleo de soja comercial a 25 °C por 30 minutos, sob agitação intermitente, em tubos cônicos tipo falcon de centrífuga com capacidade de 15 mL. A suspensão foi centrifugada a 2862 x g por 10 minutos em centrífuga 206BL (Famen, Guarulhos, Brasil). O sobrenadante foi removido por inversão do tubo e mantido por dois minutos para o óleo escorrer. A análise foi feita em triplicata e os resultados expressos em porcentagem. O IAO foi calculado utilizando a Equação 4.5.

$$IAO = \frac{M_{rc}}{M_a} * 100 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Onde: IAO = índice de absorção de óleo (%); M_{rc} = massa do resíduo centrifugado (g); M_a = massa da amostra (g, em base seca).

4.2.4.7 Propriedades de pasta dos extrusados

O comportamento viscoamilográfico foi determinado em viscosímetro Perten (RVA-4500, Warriewood, Austrália) através do método n. 162 (ICC, 1996). O perfil utilizado para a análise foi o *Extrusion no alcohol*. A massa da amostra utilizada foi de 2,5 g (em base seca).

4.2.4.8 Amilose aparente

O teor de amilose aparente nas amostras foi determinado conforme metodologia número 66470 da International Organization for Standardization (ISO, 1987). A análise foi realizada em triplicata e o resultado expresso em porcentagem. A absorvância das amostras foi determinada em espectrofotômetro de absorção UV-M5 1 (Bel Photonics, Monza, Itália), e o comprimento de onda utilizado foi de 620 nm, sendo realizadas três leituras para cada repetição.

4.2.4.9 Amido resistente

O teor de amido resistente presente nas amostras foi determinado através do método 32-40.01 da AACCI (2010), utilizando-se conjunto enzimático K-RSTAR (Resistant Starch Assay Kit, da Megazyme).

4.2.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram fixadas em suporte sobre folha de carbono e analisadas em microscópio eletrônico de varredura TM3000 (Hitachi, Tokyo, Japão). A tensão de aceleração utilizada foi de 15 kV e a corrente de feixe de 33,9 μ A para obtenção das micrografias avaliadas com aumento de magnitude 100 x.

4.2.4.11 Difração de raio-x (DR-X)

A análise de DR-X foi realizada em difratômetro XRD-6000 (Shimadzu, Tóquio, Japão), com ânodo rotativo de 40 kV e 30 mA e ângulos de difração de 5 ° a 30 ° (2 θ), com um tamanho de degrau de 0,02 ° a uma velocidade de 2 °/minutos. A cristalinidade relativa foi calculada pela relação entre a área total e a área dos picos, de acordo ao método proposto por Hayakawa *et al.* (1997), com dez pontos de suavização para diminuição dos ruídos dos picos. A área do pico entre 7 e 8 (2 θ) foi determinada e a porcentagem relativa à área total calculada para fins de identificação com complexo amilose-lipídeo formado no processo de extrusão. A análise foi realizada em triplicata, e os resultados expressos em porcentagem de cristalinidade.

4.2.4.12 Espectrograma no infravermelho (FTIR)

As amostras foram fixadas no suporte e analisadas em espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier, Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, Califórnia, EUA). A faixa de absorvância utilizada foi de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e um total de 8 varreduras. Uma linha base foi realizada antes de cada leitura sob as mesmas condições. O cristal foi limpo com álcool isopropílico aplicado ao algodão antes do teste.

4.2.5 Análise estatística

Os dados obtidos nos ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centroides foram avaliados através de Metodologia de Superfície de Resposta para cálculo do coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 10 %. Para o presente trabalho foi adotado coeficiente de regressão mínimo (R^2) da ANOVA de 0,80. O ponto otimizado foi determinado através de metodologia proposta por Derringer e Suich (1980).

4.3 Resultados e discussão

Os resultados das propriedades de pasta das misturas estão apresentados na Tabela 4.2. Os parâmetros de viscosidade máxima a quente, queda de viscosidade, viscosidade final, tendência à retrogradação, temperatura de pasta, queda de viscosidade relativa e tendência à retrogradação relativa não foram influenciadas pelas variáveis independentes em estudo.

As respostas de viscosidade mínima à quente e o tempo de pico foram estatisticamente significativas ($p \leq 0,1$). Como as amostras não foram processadas, não ocorreu o processo de gelatinização e a formação do complexo amilose-lipídio ou outra reação como esterificação ou alteração na conformação estrutural do amido. Através dos valores obtidos foi possível observar que a mistura do ensaio 1 possui comportamento semelhante à amostra padrão e que são diferentes dos demais ensaios.

Na Tabela 4.5 estão representados os modelos matemáticos gerados através dos resultados das variáveis dependentes estatisticamente significativas ($p \leq 0,1$ e $R^2 \geq 0,8$). Com os modelos matemáticos geraram-se as curvas de contorno apresentadas na Figura 4.1.

Comportamentos distintos ocorreram com a adição dos ácidos graxos. Em relação a viscosidade mínima à quente, o uso de ácido butírico, até aproximadamente 6 %, proporcionou maiores valores para o parâmetro avaliado, enquanto o incremento dos ácidos láurico e esteárico apresentam melhores efeitos nas maiores concentrações. Este comportamento pode estar relacionado com a massa molecular dos ácidos graxos, pois o C4:0 é um ácido graxo de cadeia curta e apresenta maior solubilidade em água. Desta forma, maiores concentrações resultaram na diminuição da viscosidade do meio.

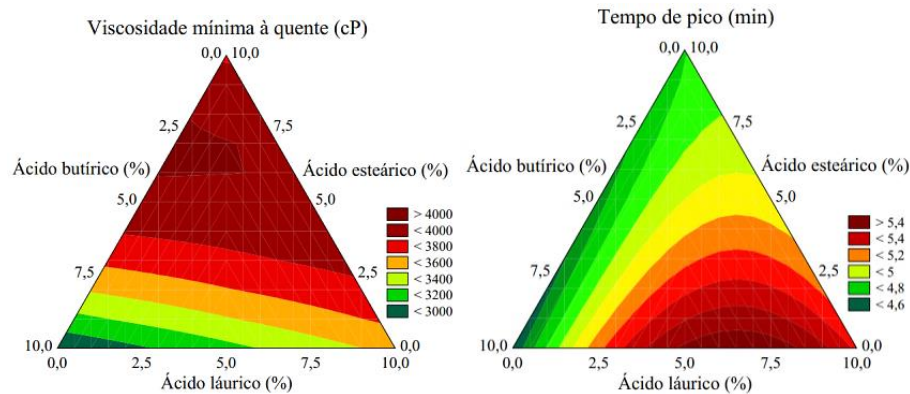
Os ácidos láurico (C12:0 - cadeia média) e esteárico (C18:0 - cadeia longa) possuem maior cadeia carbônica e menor afinidade com a água, porém o caráter anfifílico favoreceu a manutenção de maiores viscosidades a quente, sendo mais pronunciado o efeito pelo ácido esteárico ($\beta_3 = 3770$). Desta forma, percebe-se a importância das interações hidrofóbicas na manutenção da viscosidade a quente, desfavorecendo a lixiviação e o realinhamento das moléculas (principalmente amilose) durante a fase a quente (temperatura de 95 °C) e agitação constante (160 rpm). Além disso, percebeu-se uma interação positiva do ácido esteárico com o ácido butírico ($\beta_{13} = 2583$) e com o ácido láurico ($\beta_{23} = 1448$).

Tabela 4.2: Dados obtidos das análises de propriedades de pasta das misturas do amido de milho nativo e das três variáveis independentes para os ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centroide

Ensaio	Viscosidade máxima à quente (cP)	Viscosidade mínima à quente (cP)	Queda de viscosidade (cP)	Viscosidade final (cP)	Tendência à retrogradação (cP)	Tempo de pico (min)	Temperatura de pasta (°C)	Queda de viscosidade relativa (%)	Tendência à retrogradação relativa (%)
1	7048±18	2633±17	4415±28	4534±61	1901±57	4,38±0,03	74,30±0,04	62,64±0,28	41,92±0,73
2	5964±232	3440±142	2523±91	7986±703	4546±701	5,29±0,06	76,17±0,38	42,32±0,18	56,59±4,25
3	6001±164	3811±131	2190±80	6843±227	3032±97	4,69±0,04	75,65±0,44	36,50±0,86	44,31±0,16
4	6350±38	3332±108	3018±70	6517±352	3185±245	5,36±0,03	76,73±0,06	47,53±1,40	48,81±1,13
5	6552±59	3877±40	2675±90	6791±256	2914±216	4,56±0,03	75,40±0,32	40,82±1,03	42,85±1,55
6	6075±23	4078±72	1997±64	7903±292	3825±220	5,13±0,05	75,90±0,04	32,87±1,08	48,36±1,03
7	6144±130	3627±146	2516±210	9875±130	6248±37	5,29±0,03	76,40±0,32	40,92±2,83	63,28±1,02
8	6178±151	3367±64	2811±87	10396±279	7029±249	5,20±0,09	75,90±0,04	45,49±0,31	67,60±0,73
9	6050±25	3867±68	2183±92	9037±172	5170±106	4,91±0,11	75,70±0,36	36,07±1,38	57,21±0,16
10	6361±112	3921±105	2440±86	9703±429	5782±525	5,13±0,09	75,87±0,09	38,35±1,20	59,47±2,71
11	6189±37	3948±148	2241±141	9681±374	5733±232	5,27±<0,01	76,15±0,39	36,22±2,31	59,22±0,36
12	6108±173	3660±85	2448±92	9497±685	5837±680	5,20±0,05	75,90±<0,01	40,07±0,44	61,28±2,77
Padrão	7582±42	3396±110	4186±115	5860±72	2465±57	4,53±0,05	75,90±0,62	55,21±1,45	42,07±1,28

Média das repetições ± desvio padrão (n=3).

Figura 4.1: Superfícies de resposta para viscosidade mínima à quente e tempo de pico.



Fonte: Elaboração própria, 2020.

A influência do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos saturados sobre a velocidade de absorção de água e da gelatinização e a viscosidade do meio ficou evidente também no tempo de pico da análise reológica. O ácido butírico, por ser um ácido graxo de baixa massa molar, apresentou pouca influência sobre a velocidade de desenvolvimento da viscosidade do meio, em função da baixa interferência na formação de ligações de hidrogênio entre o amido e a água. No entanto, o ácido láurico foi o ácido graxo com maior influência sobre o tempo de pico, em que maiores concentrações deste ácido graxo resultaram no retardo da velocidade de desenvolvimento da viscosidade do gel, resultando em maiores tempos de pico. O ácido esteárico, em função da maior cadeia carbônica e menor afinidade com a água, proporcionou um retardo menos acentuado no tempo de pico em relação ao ácido láurico.

Os resultados das análises das propriedades de pasta dos extrusados e da energia mecânica específica do processo de extrusão estão apresentados na Tabela 4.3. Verificou-se que todos estes parâmetros foram influenciados estatisticamente pelas variáveis independentes em estudo.

A viscosidade de pico a frio variou de 85 a 1779 cP para os ensaios. Os valores preditos desta variável são explicados pelo modelo matemático em 91,44 % ($p \leq 0,1$) (Tabela 4.5) e, desta forma, foi possível gerar a curva de contorno (Figura 4.3). Ficou evidenciado que o ácido butírico apresentou o maior efeito sobre esta resposta ($\beta_1=1643$) e o menor efeito foi do ácido esteárico ($\beta_3=197$), comprovando que com o aumento da cadeia carbônica dos ácidos graxos, tem-se maior efeito lubrificante dentro do extrusor, resultando em menor grau de gelatinização e termodextrinização.

Tabela 4.3: Dados obtidos das análises das propriedades de pasta para os extrusados e para a energia mecânica específica do processo de extrusão para os ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centroide com três variáveis independentes.

Ensaio	Viscosidade de pico à frio (cP)	Viscosidade de pico à quente (cP)	Queda de viscosidade (cP)	Viscosidade final (cP)	Tendência à retrogradação (cP)	Área de pico à frio (AUC – <i>area under curve</i>)	Queda de viscosidade relativa (%)	Tendência à retrogradação relativa (%)	Energia mecânica específica (kW.kg ⁻¹)
1	1779±93	2487±26	2435±27	1119±13	1067±13	2033±207	97,91±0,05	95,35±0,08	47,84±2,06
2	129±5	336±8	131±4	270±7	65±3	158±9	38,98±0,28	24,16±0,79	50,21±2,12
3	135±6	501±4	179±1	421±9	99±6	206±32	35,69±0,38	23,44±0,89	54,00±2,12
4	105±28	240±21	3±<1	288±21	51±<1	130±7	1,12±0,23	17,91±1,45	44,05±1,57
5	114±1	310±3	39±1	354±3	84±1	139±2	12,70±0,31	23,63±0,13	49,26±1,34
6	114±17	343±6	123±6	230±3	9±3	197±24	35,71±1,05	3,90±1,37	48,32±0,95
7	116±22	255±6	8±1	293±5	46±2	162±16	3,13±0,25	15,61±0,75	46,89±1,57
8	128±12	341±21	109±9	252±12	21±1	172±10	32,06±0,66	8,35±0,63	51,16±2,32
9	89±9	382±4	99±2	311±5	28±3	134±9	25,83±0,42	8,98±0,83	53,05±1,34
10	85±16	328±14	65±6	275±8	11±1	123±12	19,66±0,94	4,13±0,49	54,00±2,12
11	110±4	266±3	47±1	239±5	20±5	134±19	17,70±0,42	8,47±2,17	53,05±1,34
12	95±20	319±2	71±1	256±2	7±<1	118±5	22,15±0,28	2,87±0,18	52,58±1,57
Padrão	597±18	651±7	575±3	766±68	690±63	759±49	88,33±0,70	90,06±0,32	86,21±2,12

Média das repetições ± desvio padrão (n=3); *area under curve* = área abaixo da curva.

No entanto, a interação entre o ácido butírico com o láurico ou com o esteárico promoveu menores valores para a viscosidade de pico, indicando que a gelatinização do amido foi satisfatória e acompanhada do efeito de dextrinização. Este resultado é desejável para o processo, pois favorece a liberação de moléculas lineares do amido, e, possivelmente, favorecendo a complexação posterior com os ácidos graxos. A curva de contorno para esta resposta demonstra que os menores teores de ácido butírico e maiores concentrações de ácido láurico apresentaram os melhores resultados (menor viscosidade de pico a frio), e que o ácido esteárico apresentou a menor influência sobre a resposta.

A viscosidade de pico a quente apresentou valores entre 240 e 2487 cP para os ensaios. Os menores valores foram favorecidos com baixos teores de ácido butírico e maiores concentrações de ácido láurico. Verificou-se ainda que a interação entre o ácido butírico com o ácido láurico ($\beta_{12} = -4209$) ou com o ácido esteárico ($\beta_{13} = -4278$) apresentaram efeito significativo sobre esta resposta, conforme apresentado pelo modelo matemático (Tabela 4.5), o qual explicou 89,66 % dos valores observados. O comportamento das variáveis independentes sobre a resposta, observada na Figura 4.3, demonstrou que os menores valores de viscosidade a quente foram obtidos com os menores teores de ácido butírico e esteárico e maiores teores de ácido láurico.

A queda de viscosidade variou entre 3 e 2435 cP para os ensaios. O modelo matemático (Tabela 4.5) é capaz de explicar 89,83 % dos valores preditos desta variável. Observou-se que o ácido butírico ($\beta_1 = 2224$) possui a maior influência para o aumento da resposta em comparação com o ácido láurico ($\beta_2 = 241$) e o ácido esteárico ($\beta_3 = 278$), enquanto a interação entre o ácido butírico com o ácido láurico e o ácido esteárico leva à diminuição da queda da viscosidade. O comportamento das variáveis sobre a resposta está representado na Figura 4.3. Após a extrusão, o gel formado é mais instável com o uso do ácido butírico, por apresentar menor cadeia carbônica resultando em menor interação hidrofóbica com o interior da amilose, enquanto os ácidos graxos láurico e esteárico, em função do maior número de carbonos na molécula, apresentaram menor diminuição da viscosidade devido ao grande número de interações hidrofóbicas, que proporcionou maior interação polímero-polímero, promovendo um impedimento estérico à viscosidade do meio, favorecendo a manutenção do gel durante a fase a quente, com agitação constante.

A viscosidade final variou de 230 a 1119 cP para os ensaios. O maior valor de viscosidade final foi para o ensaio contendo ácido butírico (1119 cP) seguido pelo ensaio com ácido láurico (421 cP) enquanto os demais ensaios tiveram viscosidades finais próximas

(entre 230 e 354). Os valores preditos desta variável são explicados em 91,89 % pelo modelo matemático (Tabela 4.5), e com isso foi possível gerar a curva de contorno (Figura 4.3).

A tendência à retrogradação variou de 7 a 1067 cP. O ácido butírico apresentou a maior influência sobre a resposta ($\beta_1=992$), superior ao ácido láurico ($\beta_2=80$) e ácido esteárico ($\beta_3=109$). As interações entre o ácido butírico com o ácido láurico ($\beta_{12}=-1955$) e com o ácido esteárico ($\beta_{13}=-1900$) influenciaram a diminuição da tendência à retrogradação, de acordo com o modelo matemático (Tabela 4.5) capaz de prever 92,54 % dos valores para a variável e a influência das variáveis independentes pode ser visualizada na Figura 4.3. A presença de ácidos graxos de cadeia média e longa favoreceu o impedimento estérico no realinhamento das cadeias de amilose e amilopectina e, desta forma, a velocidade de retrogradação foi diminuída. Este efeito indica um potencial do amido resistente alvo deste estudo, pois diminui uma das principais limitações dos amidos nativos.

A área de pico a frio variou de 118 a 2033 AUC (*area under curve* – área abaixo da curva). O modelo matemático (Tabela 4.5) descreve 91,93 % dos valores para esta variável, e desta forma foi possível gerar a curva de contorno (Figura 4.3). Os maiores efeitos sobre a resposta foram da interação entre o ácido butírico com o ácido esteárico ($\beta_{13}=-3542$) e pela interação do ácido butírico e ácido láurico ($\beta_{12}=-3633$) seguido pelo ácido butírico ($\beta_1=1883$).

A queda de viscosidade relativa variou de 1 % a 98 % entre os ensaios. Os maiores valores foram proporcionados pelo ácido butírico ($\beta_1=88$) e os menores dados foram favorecidos com o ácido esteárico ($\beta_3=40$). Verificou-se ainda que a interação entre o ácido butírico com o ácido láurico ($\beta_{12}=-234$) ou com o ácido esteárico ($\beta_{13}=-186$) apresentaram efeito significativo sobre esta resposta, conforme apresentado pelo modelo matemático (Tabela 4.5), o qual explicou 82,64 % dos valores observados. O comportamento das variáveis independentes sobre a resposta, observada na Figura 4.3, demonstrou que os menores valores de queda de viscosidade relativa foram obtidos com os menores teores de ácido butírico e teores entre 50 e 75 % de ácido láurico, sendo que o ácido esteárico apresentou uma tendência de favorecer a resposta com maiores concentrações.

A tendência à retrogradação relativa variou de 3 % a 95 % entre os ensaios. Os valores preditos desta variável são explicados pelo modelo matemático (Tabela 4.5) em 90,98 %, e com isso gerou-se a curva de contorno que se encontra na Figura 4.3. Observou-se que a maior influência para diminuição dos valores da variável ocorreu com o uso do ácido

esteárico ($\beta_3=17$), seguido pelo láurico ($\beta_2=18$) e pelo butírico ($\beta_1=92$). As interações do ácido láurico ou esteárico com o butírico resultaram na menor taxa de retrogradação.

Os baixos valores de viscosidade possuem como principal razão a restrição do inchaço dos grânulos de amido devido à adição dos ácidos graxos na estrutura, com exceção do ensaio 1 que apresentou comportamento atípico. Em geral, este comportamento pode ser atribuído ao ponto de fusão de cada ácido graxo (butírico = $-5\text{ }^\circ\text{C}$, láurico = $42\text{ a }46\text{ }^\circ\text{C}$ e o esteárico = $69\text{ }^\circ\text{C}$) (OKUMUS *et al.*, 2018). Com o processo de extrusão, ocorre a fusão dos ácidos de maior cadeia carbônica, mas apresentam menor afinidade com a água, possuem ação lubrificante ao meio, desfavorecendo a dextrinização. O rompimento das ligações glicosídicas é extremamente importante para que ocorra a liberação de cadeias lineares do amido que farão o complexo com os ácidos graxos.

A energia mecânica específica variou de 44,05 a 54,00 kW.kg⁻¹ entre os ensaios. O modelo matemático (Tabela 4.5) foi capaz de justificar os valores preditos para a variável em 90,77 %. A curva de contorno (Figura 4.4) demonstra que os maiores valores de EME podem ser obtidos com a combinação de $1/3$ de cada ácido graxo, ou com a diminuição dos teores de ácidos butírico e láurico e o incremento de ácido esteárico. Em geral, o uso de ácidos graxos tende a diminuir o grau de cisalhamento dentro do extrusor pelo efeito lubrificante da fração lipídica utilizada (STEEL *et al.*, 2012), o que foi verificado com a interação entre os três ácidos graxos ($\beta_{123}=-176,60$). Quando se objetiva favorecer a formação do complexo amilose-lipídeo, o grau de cisalhamento é importante para que ocorra a liberação de dextrinas de alto peso molecular, pois é o mecanismo que irá substituir o efeito das enzimas desramificantes utilizado no processo convencional de produção de AR5.

Os resultados das análises físico-químicas dos extrusados estão apresentados na Tabela 4.4. Verificou-se que apenas o IAA, ISA, amido resistente e pico do amilose-lipídeo foram influenciados estatisticamente pelas variáveis independentes em estudo. O índice de absorção de água variou de 5,34 a 10,58 g gel/g amostra em base seca para os ensaios. Observou-se que a maior influência para o aumento dos valores da variável foi do ácido butírico ($\beta_1=10,4$) e para a diminuição foi da interação entre o ácido butírico com o ácido esteárico ($\beta_{13}=-9,3$) e com o ácido láurico ($\beta_{12}=-8,4$). Os coeficientes foram obtidos do modelo matemático (Tabela. 4.5) que é capaz de prever 94,69 % dos valores para esta variável, e a curva de contorno gerada pode ser observada na Figura 4.3.

O índice de solubilidade em água variou de 1,18 a 14,32 % entre os ensaios. O ácido butírico isolado obteve o maior ISA (14,32 %), enquanto os demais ensaios variaram

entre 1,18 % e 2,15 %. Este comportamento corrobora com o fato do ácido butírico ser o único parcialmente solúvel em água, com baixa ação lubrificante e de complexação com as dextrinas liberadas. Os valores preditos para a variável são explicados pelo modelo matemático (Tabela 4.5) em 90,88 %, o qual gerou a curva de contorno (Figura 4.4). A característica hidrofóbica dos ácidos graxos de cadeia média e longa diminuíram o IAA e o ISA. Estas características são importantes para a aplicação do AR em estudo, pois quando adicionado à uma matriz alimentícia, a quantidade de água necessária na formulação não sofrerá grandes alterações e a viscosidade será mantida, por apresentar baixa solubilidade. Desta forma, o produto poderá ser aplicado em massas alimentícias, bolos, biscoitos, pães, produtos cárneos, lácteos e molhos.

O teor de amido resistente presente nos ensaios variou de 3,46 % a 29,04 %. O modelo matemático (Tabela 4.5) é capaz de explicar 88,34 % dos valores preditos para esta variável, o qual permitiu a geração da curva de contorno presente na Figura 4.4. A maior influência para o aumento dos valores da variável foi da interação entre o ácido butírico com o ácido esteárico ($\beta_{13}=191,3$). No entanto, ao observar a presença do ácido láurico, onde temos a interação entre as três variáveis independentes ($\beta_{123}=-191,3$), observou-se uma redução drástica no teor de amido resistente formado. Ao analisar a curva de contorno, percebemos que o maior teor de amido resistente é encontrado com 25 % a 75 % de ácido butírico, valores intermediários de ácido esteárico e até 45 % de ácido láurico. A formação de amidos resistentes mistos do tipo 3, 4 e 5 neste trabalho foi identificada e comprovada. Através do processo de extrusão, a força cisalhante foi capaz de dextrinizar as cadeias de amido, cadeias lineares e com menores graus de polimerização possuem maior mobilidade, são capazes de se reorganizarem e compactar em forma de alfa-hélice, com isso são mais favoráveis ao processo de recristalização formando amido resistente do tipo 3 (LI; YUAN; AI, 2020). O AR4 foi formado através da esterificação do amido demonstrado na espectroscopia de infravermelho e o AR5 foi verificado no difractograma de raio-X pelo aparecimento da estrutura cristalina característica do complexo amilose-lipídeo formados nos picos em 7, 13 e 20 (2θ), respectivos aos picos I, IIa e IIb.

Tabela 4.4: Dados obtidos das análises físico-químicas para os ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centroide com 3 variáveis independentes

Ensaio	IAA (g gel/g amostra)	ISA (%)	IAO (g gel/g amostra)	Amido resistente (%)	Amilose aparente (%)	Índice de expansão
--------	--------------------------	------------	--------------------------	-------------------------	----------------------	--------------------

1	10,58±0,11	14,32±1,22	1,82±0,03	3,46±0,45	41,48±0,79	2,64±0,27
2	5,99±0,07	1,81±0,10	1,86±0,04	11,08±0,79	38,12±2,97	1,96±0,18
3	6,45±0,06	1,64±0,06	1,78±0,02	8,42±0,58	35,70±2,09	1,93±0,09
4	6,28±0,48	1,35±0,08	1,71±0,04	6,84±0,91	38,43±3,62	1,95±0,08
5	6,35±0,11	1,58±0,04	1,71±0,03	29,04±0,50	37,37±0,92	1,92±0,10
6	6,38±0,03	1,55±0,06	1,86±0,03	11,23±0,52	43,56±4,19	1,91±0,07
7	6,71±0,03	1,65±0,15	1,76±0,01	6,68±1,02	41,05±3,57	1,94±0,09
8	6,50±0,35	2,15±0,16	2,09±0,05	6,22±0,81	39,19±2,72	1,84±0,12
9	6,08±0,02	1,18±0,04	1,83±0,02	10,16±0,50	40,75±1,46	2,11±0,15
10	5,82±0,37	1,62±0,19	1,75±<0,01	11,46±0,20	37,35±3,78	1,67±0,11
11	5,86±0,09	1,44±0,11	1,76±0,02	11,39±0,25	46,35±4,14	2,04±0,10
12	5,34±0,56	1,43±0,06	1,71±0,02	11,99±0,26	46,01±4,85	1,83±0,16
Padrão	6,13±0,05	1,84±0,15	1,88±0,01	0,12±<0,01	55,68±7,16	2,91±0,24
Ensaio	Densidade aparente (g.cm⁻³)	Cristalinidade (%)	Pico I (% de área)	Pico IIa (% de área)	Pico IIb (% de área)	
1	0,30±0,07	8,13±0,27	0,54±<0,01	3,54±0,13	1,98±0,01	
2	0,55±0,09	9,66±0,33	0,29±0,01	2,23±0,02	4,69±0,23	
3	0,54±0,06	10,53±0,30	0,51±0,01	2,02±0,04	3,73±0,07	
4	0,52±0,03	10,06±0,48	0,43±0,01	2,48±0,05	3,96±0,13	
5	0,55±0,09	11,01±0,35	0,46±0,01	2,60±0,10	4,19±0,09	
6	0,59±0,05	10,71±0,07	0,33±0,01	2,34±0,04	3,65±0,02	
7	0,55±0,07	11,26±0,38	0,39±<0,01	2,81±0,04	3,80±0,06	
8	0,48±0,19	8,88±0,21	0,30±0,01	2,24±0,03	4,22±0,04	
9	0,46±0,06	9,39±0,17	0,47±0,02	2,61±0,02	4,33±0,13	
10	0,64±0,05	9,57±0,28	0,34±0,01	2,72±0,03	4,18±0,09	
11	0,49±0,06	9,14±0,41	0,37±0,01	2,45±<0,01	3,98±0,06	
12	0,61±0,11	10,23±0,28	0,29±0,01	2,55±0,03	4,40±0,08	
Padrão	0,27±0,10	5,39±0,16	Nd	0,32±0,03	0,54±0,06	

Média das repetições ± desvio padrão (n=3). IAA = índice de absorção de água. ISA = índice de solubilidade em água. IAO = índice de absorção de óleo; nd = não detectado.

A análise de difração de raio-X nos permite estudar a cristalinidade das amostras através da determinação de picos característicos para cada tipo de amostra. Os picos representantes do complexo amilose-lipídeo foram estatisticamente significativos ($p \leq 0,01$). O pico I variou de 0,29 a 0,54 % de área, sendo que os maiores valores para a respostas são obtidos pelo ácido butírico ($\beta_1=0,51$) e pelo ácido esteárico ($\beta_3=0,49$). Os valores preditos para esta resposta são explicados em 81,99 % dos casos pelo modelo matemático (Tabela 4.5), e a curva de contorno gerada está na Figura 4.4. O pico IIa variou de 2,02 a 3,54 % de área. O modelo matemático foi capaz de explicar 91,41 % dos valores preditos e gerar a curva de contorno (Figura 4.4). A maior influência na resposta foi determinada pelo ácido butírico ($\beta_1 = 3,46$). O pico IIb variou de 1,98 a 4,69 % de área, os maiores valores para esta resposta foram obtidos pela interação entre o ácido butírico e o ácido esteárico ($\beta_{13} = 5,78$). A curva de

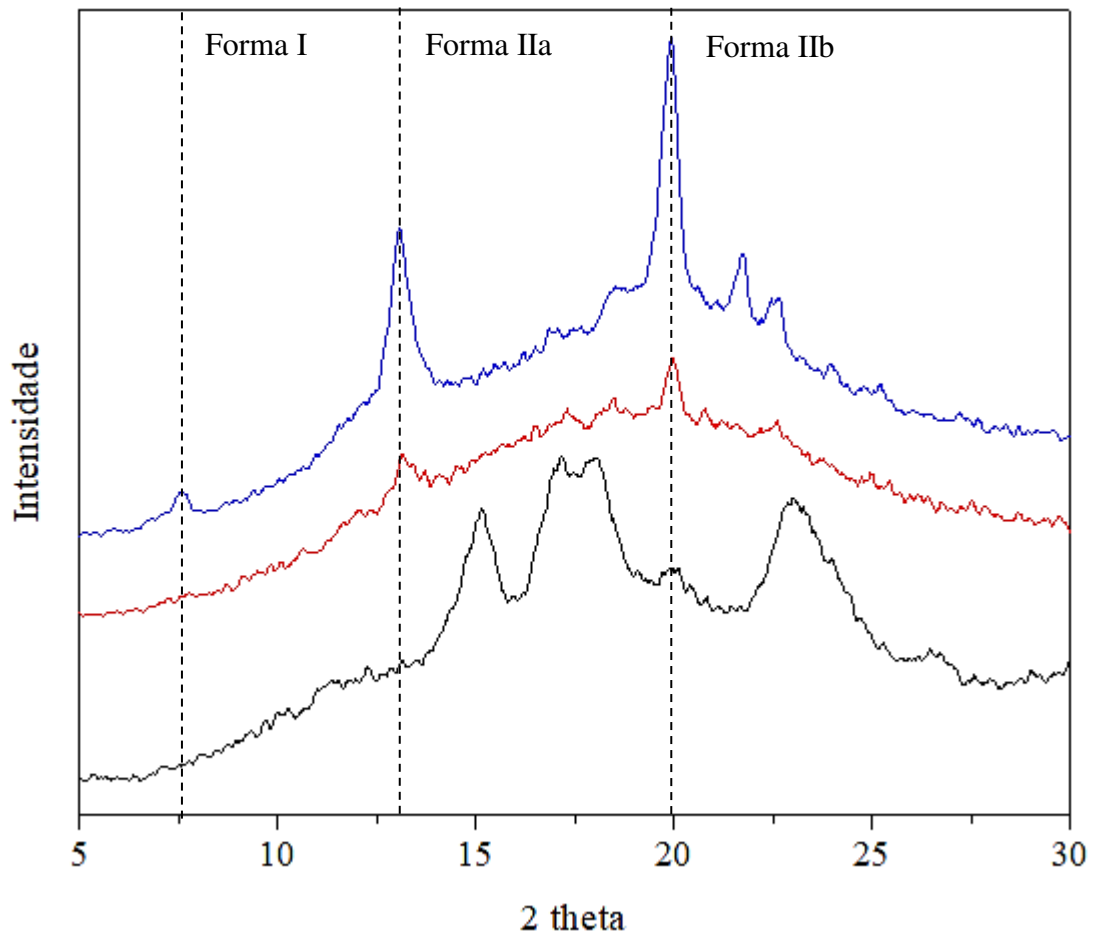
contorno gerada através do modelo matemático que explica 96,09 % dos resultados preditos pode ser observada na Figura 4.4.

A capacidade de formar ligação de hidrogênio, aliado com a hidrofobicidade da parte interna da α -hélice das cadeias lineares são as principais forças motrizes que promoveram a formação do complexo amilose-lipídeo (KANG *et al.*, 2020). Não foi observada uma correlação direta entre o teor de amido resistente formado e o pico do complexo amilose-lipídeo.

Na Figura 4.2 está representado o gráfico gerado pela análise Difração de Raio-X para três amostras: amido de milho nativo, amido de milho nativo extrusado e amido de milho extrusado com ácidos graxos. A análise de DR-x é utilizada para evidenciar qualitativamente as conformações dos amidos, o amido nativo apresenta cristalinidade tipicamente A com a presença de fortes picos característicos de difrações $15,0^\circ$; $17,2^\circ$; $18,0^\circ$ e $23,2^\circ$ (2θ). O amido nativo submetido ao processo de extrusão perde sua cristalinidade devido à dextrinização que ocorre devido à alta força cisalhante.

O ponto otimizado apresenta três picos característicos do complexo amilose-lipídeo identificados pela presença dos picos em 7, 13 e 20 2θ , chamado de cristalinidade tipo V. O pico em 7 2θ possui a forma I, sendo formado em menores temperaturas ($\sim 60^\circ\text{C}$). O pico em 13 2θ possui a forma IIa e o pico em 20 2θ possui a forma IIb, ambos característicos do padrão tipo V e formados em temperatura de extrusão em torno de $114\text{-}121^\circ\text{C}$. A formação do complexo tipo V é favorecida por processamento a umidades maiores que 22 % e temperaturas inferiores a 175°C . No entanto, a limitação de umidade na extrusão, com o aumento da energia mecânica específica, mesmo processando a temperaturas inferiores a 175°C pode resultar na formação de polimorfismo tipo E. Este tipo de polimorfismo é resultado do deslocamento dos picos para a direita. Sendo assim, o ponto ótimo tem por característica a presença do polimorfismo tipo V (nas formas I, IIa e IIb) e tipo E (BILIADERIS, 2009).

Figura 4.2: Difração de raio-x para o amido de milho nativo (preto), amido de milho nativo extrusado (vermelho) e amido de milho extrusado com ácidos graxos (azul).



Na Tabela 4.5 estão representados os modelos matemáticos gerados através dos resultados das análises quando essas foram significativas para $p < 0,1$ e $R^2 > 0,8$. Com os modelos matemáticos gerou-se as superfícies de respostas (Figura 4.3 e Figura 4.4).

Baseado no estudo dos efeitos da incorporação dos ácidos graxos nas propriedades do amido, a determinação do ponto otimizado foi feita de forma a obter o maior nível de produção de amido resistente. A Tabela 4.6 apresenta os resultados da otimização com os parâmetros significativos para as análises das propriedades do amido, em que obteve a probabilidade de 86,20 % da formulação ser validada. Foram determinados os parâmetros, em níveis codificados, 0,44 de ácido butírico, 0 de ácido láurico e 0,56 de ácido esteárico.

Os modelos matemáticos foram capazes de prever os valores experimentais, desvio relativo menor que 15 %, para a energia mecânica específica para o processo de extrusão e para o índice de absorção de água, teor de amido resistente e porcentagem de área para o pico IIb.

Tabela 4.5: Modelo matemático para variáveis dependentes com parâmetros significativos do Planejamento de Misturas com 3 variáveis independentes: ácido butírico, ácido láurico e ácido esteárico através da avaliação

Variável dependente	Modelo matemático ^a	p-valor	R ²
Viscosidade mínima à quente (cP)	$2818x_1+3462x_2+3770x_3+2583x_1x_3+1448x_2x_3$	0,007	0,8354
Tempo de pico (min)	$4,51x_1+5,28x_2+4,79x_3+2,51x_1x_2$	0,003	0,8077
Viscosidade de pico à frio (cP)	$1643x_1+202x_2+197x_3-3099x_1x_2-3101x_1x_3$	<0,001	0,9144
Viscosidade de pico à quente (cP)	$2293x_1+424x_2+578x_3-4209x_1x_2-4278x_1x_3$	0,001	0,8966
Queda de viscosidade (cP)	$2224x_1+241x_2+278x_3-4613x_1x_2-4583x_1x_3$	0,001	0,8983
Viscosidade final (cP)	$1060x_1+263x_2+409x_3-1550x_1x_2-1595x_1x_3$	<0,001	0,9189
Tendência à retrogradação (cP)	$992x_1+80x_2+109x_3-1955x_1x_2-1900x_1x_3$	<0,001	0,9254
Área de pico a frio (AUC)	$1883x_1+252x_2+285x_3-3542x_1x_2-3633x_1x_3$	<0,001	0,9193
Queda de viscosidade relativa (%)	$88x_1+45x_2+40x_3-234x_1x_2-186x_1x_3$	0,008	0,8264
Tendência de retrogradação relativa (%)	$92x_1+18x_2+17x_3-177x_1x_2-153x_1x_3$	<0,001	0,9098
EME (kW.kg ⁻¹)	$46,52x_1+50,64x_2+53,41x_3-19,07x_1x_2-12,87x_2x_3-172,60x_1x_2x_3$	0,004	0,9077
IAA (g gel/g amostra bs)	$10,43x_1+6,27x_2+6,57x_3-8,37x_1x_2-9,32x_1x_3$	<0,001	0,9469
ISA (% bs)	$13,26x_1+2,48x_2+2,04x_3-24,04x_1x_2-23,30x_1x_3$	<0,001	0,9088
Amido resistente (%)	$2,19x_1+11,08x_2+8,12x_3+89,07x_1x_3-191,25x_1x_2x_3$	0,002	0,8834
Pico I (% de área)	$0,51x_1+0,28x_2+0,49x_3-2,36x_1x_2x_3$	0,012	0,8199
Pico IIa (% de área)	$3,46x_1+2,18x_2+2,04x_3-1,43x_1x_2+1,23x_2x_3$	<0,001	0,9141
Pico IIb (% de área)	$2,00x_1+4,63x_2+3,77x_3+2,77x_1x_2+5,78x_1x_3-1,97x_2x_3$	<0,001	0,9609

^a x_1 = ácido butírico, x_2 = ácido láurico e x_3 ácido esteárico.

Figura 4.3: Superfícies de resposta para a viscosidade de pico à frio, a viscosidade de pico à quente, a queda de viscosidade à quente, a viscosidade final, a tendência à retrogradação, a área de pico à frio, a queda de viscosidade relativa e a tendência de retrogradação relativa

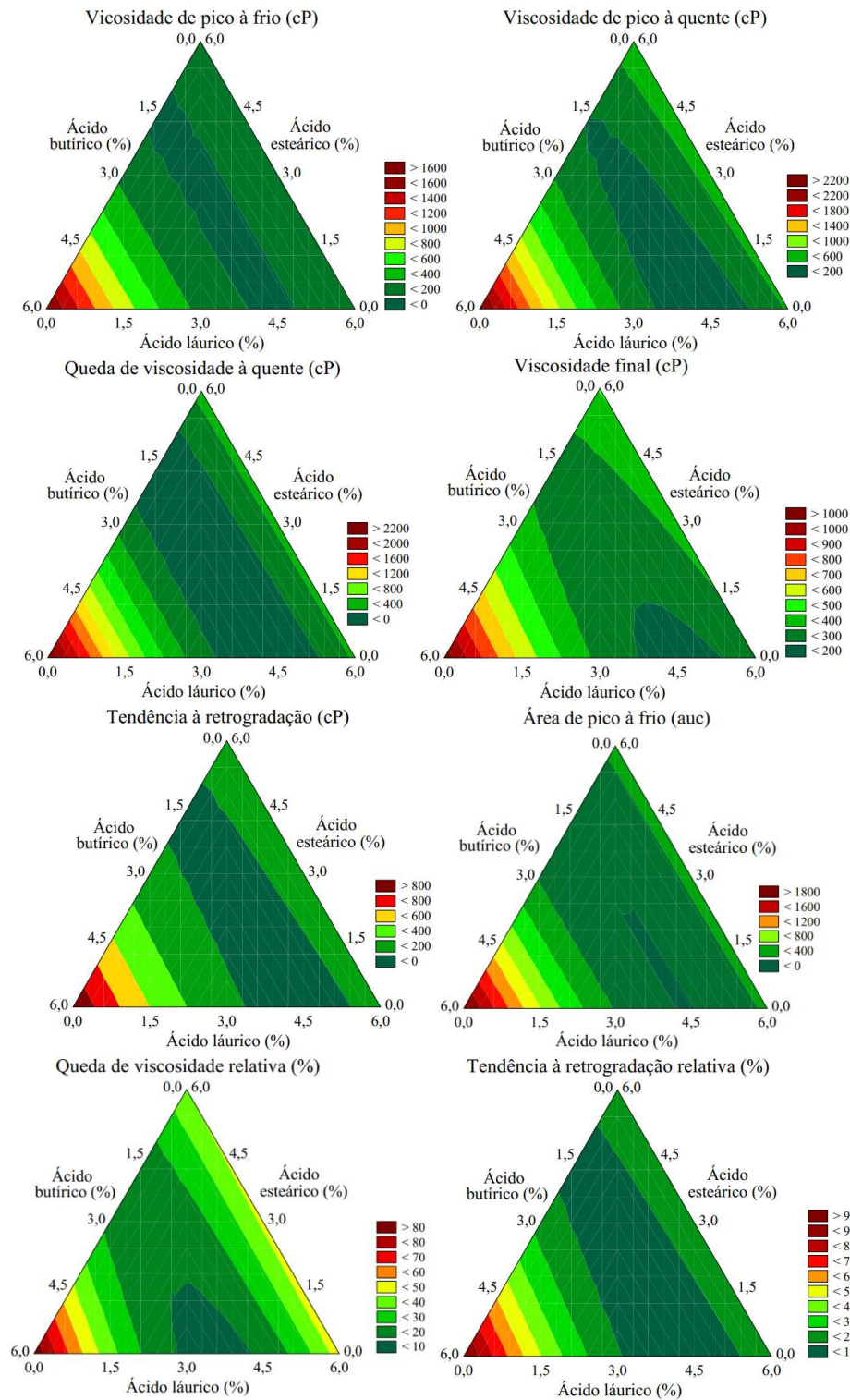
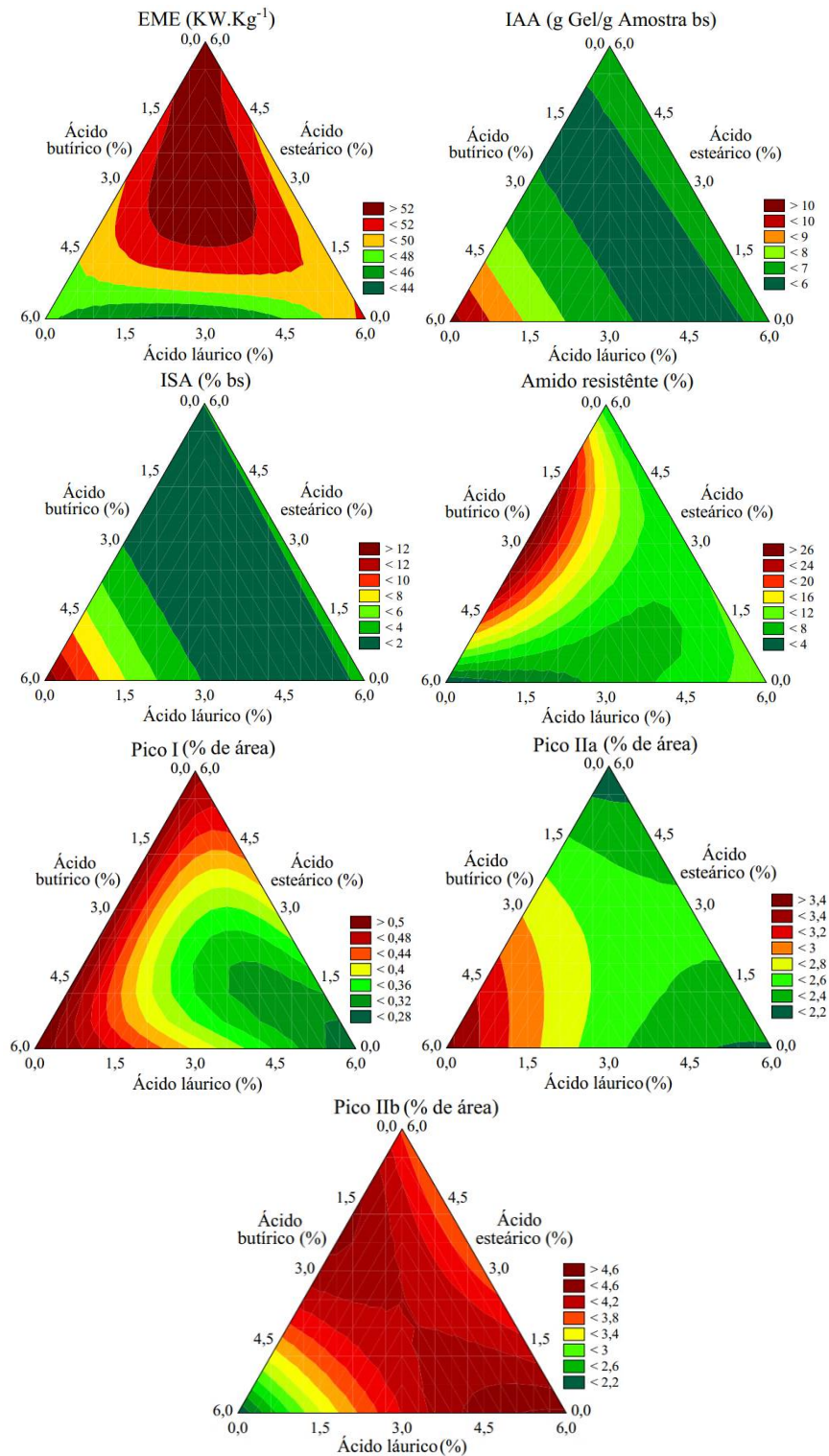


Figura 4.4: Superfícies de resposta para a energia mecânica específica, índice de absorção de água, índice de solubilidade em água, amido resistente e os picos I, IIa e IIb



Legenda: EME: energia mecânica específica. IAA: índice de absorção de água. ISA: índice de solubilidade em água. Fonte: Elaboração própria, 2020.

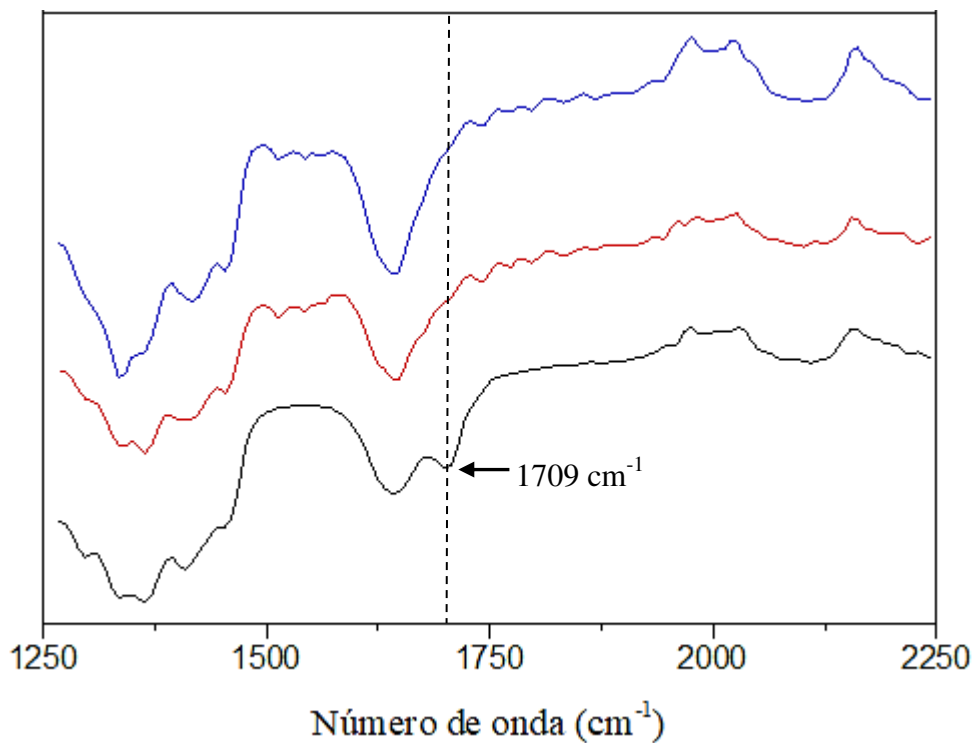
Tabela 4.6: Otimização dos parâmetros para maior produção de amido resistente

Variáveis independentes	Objetivo	Importância	Solução		
x_1	Na faixa	5	0,40		
x_2	Minimizar	1	0,00		
x_3	Maximizar	5	0,60		
Variáveis dependentes				Valor experimental	Desvio relativo (%)
Viscosidade de pico à frio (cP)	Minimizar	5	31	89±9,00	64,99
Viscosidade de pico à quente (cP)	Minimizar	5	237	181±7,80	-31,09
Queda de viscosidade à quente (cP)	Minimizar	5	-44	37±9,27	217,62
Viscosidade final (cP)	Na faixa	3	287	177±13,25	-61,92
Tendência à retrogradação (cP)	Na faixa	3	6	33±5,14	81,21
Área de pico a frio (auc)	Minimizar	5	52	119±11,15	56,07
Queda de viscosidade relativa (%)	Minimizar	5	15	20±4,77	27,20
Tendência de retrogradação relativa (%)	Na faixa	3	10	18±1,63	42,89
EME (kW.kg ⁻¹)	Maximizar	3	50,65	57,73±0,78	12,26
IAA (g gel/g amostra bs)	Minimizar	5	5,89	6,58±0,12	10,53
ISA (% bs)	Minimizar	5	0,93	1,50±0,08	38,04
Amido resistente (%)	Maximizar	5	27,10	29,17±1,47	7,09
Pico I (% de área)	Maximizar	5	0,50	0,37±0,04	-34,59
Pico IIa (% de área)	Maximizar	5	2,61	2,40±0,05	-8,67
Pico IIb (% de área)	Maximizar	5	4,45	3,68±0,12	-20,90
Desejabilidade (%)			84,55		

x_1 = ácido butírico, x_2 = ácido láurico e x_3 ácido esteárico.

Na Figura 4.5 está a representação gráfica dos espectros do infravermelho das amostras: amido nativo, amido nativo extrusado e amido extrusado com ácidos graxos. A espectroscopia no infravermelho permitiu caracterizar a estrutura dos amidos. As principais absorções características da estrutura do amido são: 850 cm^{-1} (conformação α da unidade de D-glicose), $3000\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ (grupos -OH da unidade glicosídica), 2928 cm^{-1} (deformação axial de ligações C-H do anel), $900\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ (deformações axiais do sistema C-O-C e de ligações C-O em álcoois) (AMARAL *et al.*, 2016).

Figura 4.5: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) do amido resistente no ponto otimizado (preto), amido extrusado (vermelho) e amido nativo (azul).



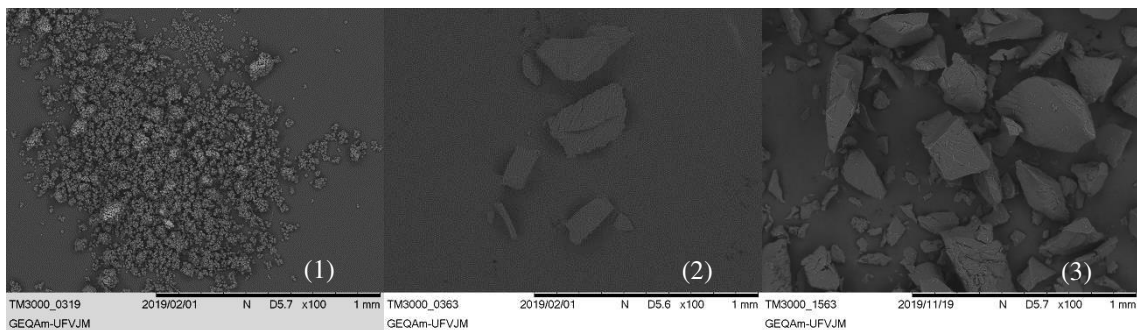
As vibrações que ocorrem entre os comprimentos de onda de $1781\text{ a }1690\text{ cm}^{-1}$ são características de carbonilas, encontradas nos grupamentos acilas (ligações ésteres) (HADI *et al.*, 2020). A formação do pico em 1709 cm^{-1} (Figura 4.6) identifica que houve a esterificação do amido durante o processo de extrusão e a consequente formação do amido resistente tipo 4. Nas amostras de amido nativo e na amostra padrão, este pico não foi identificado.

A tendência de reatividade dos ácidos graxos na esterificação possui relação com as características da estrutura molecular do ácido graxo, em que a diminuição da cadeia

carbônica dos ácidos graxos saturados leva ao aumento de reatividade (REIS *et al.*, 2015; DAMODARAN; PARKIN, 2017).

As imagens da microscopia eletrônica de varredura com o aumento de 100x estão apresentadas na Figura 4.6. Todos os ensaios exibiram estrutura irregular, em que sua forma original, representada pela microscopia do amido nativo (1), em grânulos desapareceu, indicando que o tratamento aplicado foi capaz de danificar os grânulos de amido, a superfície dos grânulos apresentam tiras em camadas o que deve ser atribuído pela lixiviação da amilose e a perda da região cristalina da amilopectina (ZENG *et al.* 2015). Através das imagens também foi possível observar que as amostras não passaram por moagem intensa, apresentando granulometria desuniforme, irregular e variada.

Figura 4.6: Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100x para o amido nativo (1), amido nativo extrusado (2) e amido extrusado com ácidos graxos (3)



4.4 Conclusão

O processo de extrusão termoplástica foi capaz de liberar as cadeias lineares do amido para realizar a recristalização formando amido resistente do tipo 3 e a complexação com os ácidos graxos formando amido resistente do tipo 5, além de funcionar como um reator que favoreceu a reação de esterificação dos ácidos graxos com o amido formando o amido resistente tipo 4. A conformação cristalina foi alterada para o tipo V característico do complexo amilose-lípido. O amido resistente obtido possui as propriedades de baixas absorção de água, solubilidade em água, retrogradação e queda de viscosidade. O ponto otimizado é capaz de obter um rendimento de 27,40 % de amido resistente, utilizando-se 2,4 % de ácido butírico e 3,6 % de ácido esteárico, em base amido de milho nativo.

4.5 Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (pela bolsa de estudo de P. T. G. Gomes, identificador 13100), à CAPES (código de financiamento 001), ao CNPq (projeto Universal – protocolo 424938/2016-2 e bolsa de estudos de L. A. Morais, processo 800317/2018-1). Pelo suporte institucional, agradecemos à UFVJM e à Unicamp, aos laboratórios: Engenharia química/ICT e LMMA financiado pela FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES/MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED-00010-14). Estendemos nosso agradecimento à Cargill pela doação do amido de milho.

4.6 Referências Bibliográficas

- AACCI. **American Association of Cereal Chemists International**. Approved methods, 11th ed., St. Paul, USA, 2010.
- AMARAL, L. J. D.; DIAS, F. T. G.; ZORZI, J. E.; CRUZ, R. C. D. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polímeros**, v. 26, p. 60–67, 2016.
- ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. V.; GRIFFIN JR., E. L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, v. 1, n. 14, p. 4-7, 1969.
- BILIADERIS, C. G. Structural transitions and related physical properties of starch. *In*: BEMILLER, J.; WISTLER, R. **Starch: Chemistry and Technology**. Elsevier/Academic Press, 2009. 3. ed., cap. 8, p. 298-299.
- BORRIES-MEDRANO, E. V.; JAIME-FONSECA, M. R.; AGUILAR-MÉNDEZ, M. A.; GARCÍA-CRUZ, H. I. Addition of galactomannans and citric acid in corn starch processed by extrusion: Retrogradation and resistant starch studies. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 485-496, 2018.
- CHANG, Y. K.; SCHMIELE, M.; HORI, L. K. T.; CLERICI, T. P. S. **Processo de obtenção de amido resistente misto do tipo 3 e 5. Amido resistente obtido e uso**. Acesso em 20 jun 2020. Disponível em: https://patentes.inova.unicamp.br/item/1121_resistente/.
- CHÁVEZ-JÁUREGUI, R. N.; SILVA, M. E. M. P.; ARÊAS, J. A. G. Extrusion cooking process for amaranth (*Amaranthus caudatus* L.). **Journal of Food Science**, v. 6, n. 65, p. 1009-1015, 2000.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Fennema's food chemistry. **CRC Press**, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, ed. 5, 2017, ISBN 978-1-4822-4361-1.
- DERRINGER, G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 4, n. 12, p. 214-219, 1980.
- GONZÁLEZ-SOTO, R. A.; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, L.; SOLORZA-FERIA, J.; NÚÑEZ-SANTIAGO, C.; FLORES-HUICOCHEA, E.; BELLO-PÉREZ, L.A. Resistant starch production from non-conventional starch sources by extrusion. **Food Science and Technology International**, v. 1, n. 12, p. 5–11, 2006.

GUERRERO, P.; BEATTY, E.; KERRY J. P.; CABAA, K. Extrusion of soy protein with gelatin and sugars at low moisture content. **Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 110, p. 53-59, 2012.

HADI, N. A.; WIEGE, B.; STABENAU, S.; MAREFATI, A.; RAYNER, M. Comparison of Three Methods to Determine the Degree of Substitution of Quinoa and Rice Starch Acetates, Propionates, and Butyrates: Direct Stoichiometry, FTIR, and ¹H-NMR. **Foods**, v. 9, n. 1, p. 83, 2020.

HAYAKAWA, K., TANAKA, K., NAKAMURA, T., ENDO, S. AND HOSHINO, T. Quality characteristics of hexaploid wheat (*Triticum aestivum L.*): properties of starch gelatinization and retrogradation. **Cereal Chemistry**, v. 75, p. 576-580, 1997.

ICC - International Association for Cereal Science and Technology. **Rapid pasting method using the Newport Rapid Visco Analyser**. Standard n° 162, 1996.

ISO - International Organization for Standardization. **Norme internationale: Riz-détermination de la teneur en amylose**. S. I. (ISO 66470), p. 5, 1987.

KANG, X.; LIU, P.; GAO, W.; WU, Z.; YU, B.; WANG, R.; CUI, B; QIU, L.; SUN, C. Preparation of starch-lipid complex by ultrasonication and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 99, 105340, 2020.

KHOZANI, A. A.; BIRCH, J.; BEKHIT, A. E. A. Resistant Starch Preparation Methods. **Encyclopedia of Food Chemistry**, n. 2, p. 390-394, 2019.

LI, L., YUAN, T.Z., AI, Y., Development, structure and in vitro digestibility of type 3 resistant starch from acid-thinned and debranched pea and normal maize starches. **Food Chemistry**, v. 318, n. 126485, 2020.

LIU, Y.; LIU, J.; KONG, J.; WANG, R.; LIU, M.; STRAPPE, P.; BLANCHARD, C.; ZHOU, Z. Citrate esterification of debranched waxy maize starch: Structural, physicochemical and amylolysis properties. **Food Hydrocolloids**, v. 104, n. 105704, 2020.

OKUMUS, B. N.; TACER-CABA, Z.; KAHRAMAN, K.; NILUFER-ERDIL, D. Resistant starch type V formation in brown lentil (*Lens culinaris Medikus*) starch with different lipids/fatty acids. **Food Chemistry**, v. 240, p. 550–558, 2018.

ÖZTÜRK, S.; MUTLU, S.; Physicochemical Properties, Modifications, and Applications of Resistant Starches. *In*: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 8, p. 297-325.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid catalysis and microwave irradiation. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015.

SCHMIELE, M. **Caracterização das diferentes granulometrias de milho dentado e duro e avaliação na qualidade de extrusados expandidos**. 2009. 223 f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

STEEL, C. J. LEORO, M. G. V.; SCHMIELE, M.; FERREIRA, R. E.; CHANG, Y. K. Thermoplastic Extrusion in Food Processing. In: EL-SONBATI, A. Z. **Thermoplastic Elastomers**, Intech, Croácia, p.265-290, 2012.

TACER-CABAA, Z.; NILUFER-ERDIL, D. Resistant Starch. **Encyclopedia of Food Chemistry**, n. 3, p. 571-575, 2019.

WANG, S. H.; BATISTA, G. S.; NASCIMENTO, T. P.; NASCIMENTO, K. O.; NASCIMENTO, M. R. F. Efeitos dos parâmetros de extrusão na absorção de água e absorção de gordura de farinhas extrusadas de trigo e soja. **Alimentos e Nutrição**, v. 4, n. 20, p. 641-647, 2009.

YE, J.; LUO, S.; HUANG, A.; CHEN, J.; LIU, C.; MCCLEMENTS, D. J. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, n. 92, p. 135–142, 2019.

ZENG, S.; WU, X.; LIN, S.; ZENG, H.; LU, X.; ZHANG, Y.; ZHENG, B. Structural characteristics and physicochemical properties of lotus seed resistant starch prepared by different methods. **Food Chemistry**, v. 186, p. 213–222, 2015.

5 CAPÍTULO 2 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PADRÃO DE IDENTIDADE E QUALIDADE PARA BISCOITO TIPO CRACKER

Paula Thamara Goecking Gomes; Letícia Aparecida de Moraes; Mariana Pereira Silveira;
Marcio Schmiele

GOMES, Paula Thamara Goecking; MORAIS, Letícia Aparecida; SILVEIRA, Mariana Pereira; SCHMIELE, Marcio. Análise e caracterização de um padrão de identidade e qualidade para biscoito tipo cracker. *In*: Claudia Regina Vieira; Érika Endo Alves; Maximiliano Soares Pinto; Neide Judith Faria de Oliveira; Roberta Torres Careli. (Org.). **III Simpósio de Engenharia de Alimentos - Interdisciplinaridade e Inovação na Engenharia de Alimentos**. 1. ed. Montes Claros: ICA/UFMG, 2019, v. 1, p. 405-414.

Resumo

Os biscoitos são os produtos de panificação mais produzidos e consumidos no mundo. Trata-se de produtos com elevada vida de prateleira por suas características de baixa atividade de água, reduzida umidade e elevada crocância. No entanto, a legislação brasileira é deficiente quanto a esse produto, não havendo definições sobre os seus padrões de identidade e qualidade. O presente trabalho buscou identificar e discutir uma estimativa para o estabelecimento de um padrão de identidade e qualidade para biscoitos do tipo cracker. Foram analisadas quinze amostras de biscoito tipo cracker de diferentes formulações e fabricantes, comercializadas no Brasil. As amostras foram analisadas quanto à atividade de água, teor de umidade, pH, acidez total titulável, volume específico, dureza, fraturabilidade, cor instrumental, e medidas de comprimento, largura e espessura. Os resultados foram estatisticamente analisados por análise de variância ANOVA e teste de média Scott-Knott, ao nível de confiança de 95%. Os resultados mostraram que se podem determinar faixas de valores dos atributos analisados, permitindo a identificação de um padrão de qualidade.

Palavras-chave: Controle de qualidade. Textura. Crocância. Vida de prateleira. Panificação.

5.1 Introdução

Os produtos de panificação estão presentes em quase todas as classes sociais e possuem alta popularidade. Dentre estes, de um total de 2.508.683 toneladas fabricadas, 1.157.051 toneladas são de biscoitos em que 22% são do tipo água e sal e cream cracker. O Brasil é o quarto maior produtor mundial, segundo dados referentes ao ano de 2018 (ABIMAPI, 2019).

Os biscoitos são produtos caracterizados por possuir elevada crocância e baixos teores de atividade de água e umidade, o que os torna um produto de elevada vida de prateleira. Além disso, possuem sabores variados, sendo produtos práticos e relativamente baratos. A legislação brasileira define biscoitos ou bolachas em sua resolução RDC N° 263 de 22 de setembro de 2005, como produtos obtidos pela mistura de farinha(s), amido(s) e/ou fécula(s) com outros ingredientes, submetidos a processos de amassamento e cocção, fermentados ou não. Esta definição é muito abrangente e refere-se somente às matérias-primas e ao processamento, mas faltam informações quanto aos padrões de identidade e qualidade do produto (GOMES-RUFFI, 2011; PENTEADO, 2012).

Diante do exposto, o estudo teve por objetivo definir parâmetros capazes de prever características de textura instrumental (fraturabilidade e dureza), volume específico, tamanho (considerando as dimensões de comprimento, largura e altura), atividade de água, umidade, pH, acidez titulável total e cor instrumental, para o estabelecimento de um padrão de identidade e qualidade para os biscoitos tipo cracker.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Matérias-primas

Quinze diferentes marcas de biscoitos tipo cracker foram adquiridas em comércios de diferentes cidades do Brasil. As amostras foram codificadas de A até O, sendo que de A à M correspondem aos biscoitos tradicionais (com glúten) e os N e O correspondem aos biscoitos sem glúten. Os ingredientes de cada marca estão descritos no Quadro 1. Os biscoitos foram analisados nos Laboratórios de Engenharia de Alimentos da UFVJM.

Quadro 1 – Lista de ingredientes conforme consta nos rótulos das amostras

Amostra	Ingredientes
A	Farinha de trigo fortificada com ferro e ácido fólico (FT), gordura vegetal (GV), extrato

	de malte (EM), sal (S), fermentos químicos: bicarbonato de amônio (FQA) e bicarbonato de sódio (FQS), aromatizantes (AR) e emulsificante lecitina de soja (ELS).
B	FT, GV, permeado de soro de leite, FQS, FQA.
C	FT, GV (soja, palma e milho), EM, açúcar invertido (AI), S, fermento biológico (FB), FQS, acidulante ácido láctico (AAL), melhorador de farinha protease.
D	FT, GV, amido de milho (AM), S, AI, FQA, FQS, FB, soro de leite, EM, ELS e AR.
E	FT, GV, amido (AO), S, açúcar (A), EM, soro de leite em pó (SLP), AI, FQS, ELS e AR.
F	FT, GV, malte, leite em pó, S, A, FB, FQS e fermento químico fosfato monocálcico.
G	FT, GV, AO, SLP, S, A, EM, AI, FQS, ELS e AR.
H	FT, GV, AO, AI, S, A, EM, ELS, FQS e AR.
I	FT, GV, EM, AO, A, SLP, S, FQS, ELS e AR.
J	FT, GV, AI, sal refinado, AM e/ou fécula de mandioca, FQS e FQA.
K	FT, GV, EM, S, FQA, FQS, AR e ELS.
L	FT, GV (soja, palma), AI, S, FQA e FQS, AAL e melhorador de farinha metabissulfito de sódio (MMS).
M	FT e vitaminas B3, B2, B1, GV, A, AI, S, FQS e FQA, fosfato monocálcico, MMS.
N	AM, farinha de milho, margarina vegetal (gorduras e óleos vegetais em proporções variáveis (palma, palmiste, canola), água, S, emulsificante: mono e diglicerídeos de ácidos graxos, aromatizantes naturais, maltodextrina, xarope de arroz, amido de mandioca modificado, farinha de soja, FB, espessantes: goma de guar, hidroxipropilmetilcelulose, fermento químico tartarato monopotássico, FQA e FQS, emulsificante: ésteres mono e diacetiltartáricos de mono e diglicerídeos de ácidos graxos, acidificante: ácido cítrico, aromantizantes naturais.
O	Amido modificado, farinha de arroz, amido de arroz, GV, extrato de soja, S, carbonato de cálcio, emulsificantes (hidroxipropilmetilcelulose, carrboxilmetilcelulose, éster de ácido tartárico di bi-destilada e lecitina de soja), realçador de sabor (aromatizante, amido modificado, cloreto de potássio, ácido cítrico), FQA, FQS, fermento químico pirofosfato de sódio, MMS, AR e corante natural urucum.

Fonte: Dos autores, 2019.

5.2.1 Métodos

Para todas as amostras foram determinados o potencial hidrogeniônico utilizando pHmetro digital (modelo AC-100, marca MS Tecnopon) e a acidez total titulável segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), em triplicata. O comprimento, a largura e a espessura foram determinados a partir de medida com o paquímetro óptico em dez repetições; o volume específico dos biscoitos foi determinado conforme método 10-05.01 e a umidade pelo método 44.15.02 da AACCI – American Association of Cereal Chemist International (2010), em triplicata.

A determinação da atividade de água foi realizada por medida direta, por meio de higrômetro Aqualab (Ishida e Steel, 2014) em triplicata; a textura instrumental (dureza e fraturabilidade) em Texturômetro TAX.XT PLUS., utilizando probe 3-point (HDP/3PB) e plataforma HDP/90, conforme método n° 74-09.01 da AACCI (2010). Os parâmetros utilizados foram: velocidade de pré-teste, teste e pós-teste de 0,5, 0,5 e 10,0 mm/s, limiar de

detecção de 0,049N, no modo força de compressão, com distância até a ruptura da amostra e os resultados expressos em Newtons (N). As leituras foram realizadas em oito repetições.

Os parâmetros de cor instrumental foram determinados com equipamento colorímetro espectrofotométrico (Modelo CM5-Konica Minolta) conforme metodologia proposta por Ortolan *et al.* (2015), em triplicata. Os resultados das análises foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA), seguida por comparação de médias por Scott-Knott e correlacionados entre si por Correlação de Pearson ($p < 0,05$).

5.3 Resultados e discussão

Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 5.1 e na Tabela 5.2. Bertolino e Braga (2017) especificam que os biscoitos normalmente apresentam atividade de água (a_w) entre 0,1 e 0,3. Com isso, dentre as amostras analisadas neste estudo, 60% estão dentro desta faixa e as demais possuem valores próximos. O aumento da a_w ocorre em função do maior teor de água livre, o qual está diretamente relacionado à umidade dos biscoitos.

Os biscoitos com a_w entre 0,1 e 0,3 apresentaram umidade entre 2,19 e 5,69 %. Embora a amostra B tenha umidade de 5,24 %, a mesma apresentou a_w acima de 0,3. A amostra H com uma umidade maior (5,69 %), mas com a_w abaixo de 0,3 apresenta açúcar invertido na formulação, o que provavelmente resultou na diminuição da a_w em função da maior formação de ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a biodisponibilidade do solvente. De forma geral, observou-se que os biscoitos com umidade acima de 5,24 % apresentam valores de a_w acima de 0,35, com exceção da amostra H. O teor de umidade está diretamente relacionado com a crocância dos biscoitos, característica sensorial esperada pelos consumidores.

Os valores de pH variaram próximos a neutralidade, estando na sua maioria entre 6 e 7. Observa-se que o teor de acidez total titulável está relacionado com a variação dos valores de pH, em que o menor valor de acidez (0,65 % em ácido láctico) possui o maior valor de pH (7,64) e o maior valor de acidez (6,51 % em ácido láctico) possui o menor valor de pH (5,60). O menor valor de pH pode estar relacionado à presença de permeado do soro do leite presente na formulação.

Tabela 5.1 – Médias dos resultados de atividade de água, umidade, pH, acidez titulável total, volume específico, textura instrumental e dimensões para diferentes marcas de biscoitos tipo cracker

Amostra	a_w	Umidade (%)	pH	Acidez total titulável	Volume específico
---------	-------	-------------	----	------------------------	-------------------

				(% ác. láctico)	(mL/g)
A	0,2247±0,0178 ^c	4,63±0,09 ^d	7,27±<0,01 ^b	2,37±0,05 ^f	2,78±0,07 ^a
B	0,2341±0,0050 ^e	3,88±0,10 ^e	5,89±<0,01 ^j	5,19±0,04 ^b	2,15±0,01 ^b
C	0,3557±0,0244 ^c	5,24±0,05 ^c	7,05±0,01 ^d	2,09±0,13 ^g	2,77±0,08 ^a
D	0,1558±0,0096 ^f	3,15±0,18 ^f	6,42±0,01 ^h	2,64±0,08 ^e	2,61±0,11 ^a
E	0,1551±0,0058 ^f	2,19±0,03 ^g	6,55±0,01 ^f	2,46±0,05 ^f	2,84±0,05 ^a
F	0,3936±0,0051 ^b	5,60±1,09 ^b	5,60±0,03 ^k	6,51±0,25 ^a	2,01±0,03 ^b
G	0,3799±0,0099 ^b	4,93±0,10 ^c	6,72±0,03 ^e	1,63±0,19 ^h	2,53±0,15 ^a
H	0,2771±0,0123 ^d	5,69±0,35 ^c	6,48±0,04 ^g	2,97±0,20 ^d	2,21±0,08 ^b
I	0,4520±0,0025 ^a	6,63±0,16 ^b	7,11±0,02 ^c	1,26±0,28 ⁱ	2,17±0,13 ^b
J	0,3561±0,0175 ^c	7,22±0,11 ^a	7,64±<0,01 ^a	0,65±0,16 ^j	2,51±0,28 ^a
K	0,3131±0,0041 ^d	5,29±0,19 ^c	7,01±0,04 ^d	2,05±0,15 ^g	2,11±0,14 ^b
L	0,1543±0,0031 ^f	4,03±0,47 ^c	6,58±<0,01 ^f	2,28±0,06 ^f	1,71±0,23 ^c
M	0,2911±0,0301 ^d	2,87±0,10 ^f	6,58±<0,01 ^f	3,89±0,16 ^c	1,95±0,16 ^b
N	0,2914±0,0131 ^d	3,69±0,06 ^c	6,34±0,02 ⁱ	1,69±0,12 ^h	1,85±0,08 ^b
O	0,2155±0,0196 ^c	4,53±0,17 ^d	6,49±<0,01 ^g	1,18±0,17 ⁱ	1,39±0,25 ^d

Amostra	Dureza (N)	Fraturabilidade (mm)	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)
A	12,72±0,91 ^b	3,23±0,39 ^d	6,15±0,08 ^d	5,86±0,05 ^c	0,46±0,02 ^b
B	14,60±1,86 ^a	2,82±0,11 ^e	5,95±0,04 ^c	5,84±0,04 ^c	0,39±0,03 ^d
C	11,95±1,43 ^c	3,04±0,18 ^d	5,71±0,03 ⁱ	5,55±0,02 ^f	0,45±0,03 ^b
D	11,50±1,29 ^c	3,51±0,15 ^c	5,95±0,02 ^c	5,77±0,02 ^d	0,48±0,02 ^a
E	6,98±1,16 ^c	3,75±0,46 ^b	5,83±0,05 ^g	5,75±0,01 ^d	0,42±0,01 ^c
F	12,70±3,23 ^b	4,02±0,50 ^a	7,27±0,01 ^c	7,02±0,06 ^a	0,44±0,01 ^b
G	9,27±1,28 ^d	2,84±0,14 ^e	5,76±0,01 ^h	5,74±0,01 ^d	0,40±0,03 ^d
H	9,61±0,72 ^d	2,96±0,15 ^d	5,87±0,03 ^f	5,64±0,03 ^e	0,43±0,01 ^c
I	11,57±0,82 ^c	2,76±0,16 ^e	5,97±0,01 ^e	5,83±0,01 ^c	0,41±0,01 ^c
J	11,09±0,92 ^c	3,75±0,12 ^b	5,82±0,01 ^g	5,82±0,01 ^c	0,50±0,01 ^a
K	12,56±1,91 ^b	2,30±0,21 ^f	5,92±0,02 ^e	5,77±0,06 ^d	0,44±0,02 ^c
L	9,82±1,22 ^d	3,27±0,03 ^d	5,87±0,04 ^f	5,73±0,05 ^d	0,45±0,01 ^b
M	11,43±0,79 ^c	2,74±0,16 ^e	10,28±0,06 ^a	6,12±0,04 ^b	0,42±0,01 ^c
N	5,90±0,58 ^e	3,38±0,24 ^c	9,31±0,02 ^b	4,81±0,02 ^h	0,48±0,01 ^a
O	10,72±1,78 ^c	4,26±0,50 ^a	5,29±0,07 ^j	5,25±0,07 ^g	0,50±0,02 ^a

Fonte: Dos autores, 2019.

Nota: Os dados estão representados como média ± desvio padrão dos valores. Letras iguais na mesma coluna indica que não há diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

Os biscoitos que possuem glúten na formulação apresentaram volume específico entre 2 e 3 mL/g, com exceção das amostras L e M. Os biscoitos sem glúten apresentaram menores valores de volume específico (entre 1 e 2 mL/g) por não proporcionarem o aprisionamento adequado dos gases durante a etapa de fermentação. Esta melhor expansão, no caso dos biscoitos com glúten, pode estar relacionada à formação das multicamadas durante as etapas de dobra e laminação que ocorre com a formação de redes viscoelásticas intercaladas, favorecendo a retenção do CO₂ e o aumento do volume específico.

Para a maioria das amostras a dureza apresentou valores entre 9 e 14 N, sendo que as amostras E e N possuem valores de dureza inferiores à maioria. Esse fato pode ser explicado pelo maior teor de amido apresentado por essas amostras, uma vez que o amido é caracterizado por proporcionar menor dureza e maior crocância aos biscoitos. A maioria dos valores de fraturabilidade variou na faixa de 2,5 a 4 mm. As amostras com maiores teores de

umidade e atividade de água apresentaram como característica maior dureza e menor crocância (relacionada à fraturabilidade).

Foi possível observar também que os biscoitos com maiores valores de dureza apresentaram as menores fraturabilidades, com exceção da amostra O. O comportamento contrário também foi verificado, em que os biscoitos menos duros apresentaram as maiores fraturabilidades, porém com exceções, como a amostra F.

Quanto ao tamanho dos biscoitos, tanto o comprimento quanto a largura variaram entre 5 e 6 cm, e a espessura entre 0,4 e 0,5 cm. Observou-se uma relação direta entre a largura dos biscoitos com a dureza, sendo essa correlação diretamente proporcional. A espessura dos biscoitos não apresentou relação direta com a dureza do produto, mas observou-se que os biscoitos mais espessos apresentaram os maiores valores de fraturabilidade. Na indústria, um tempo adequado da massa na lona de relaxamento, entre a laminação e o corte e a marcação resultam em maior uniformidade dos biscoitos. Logo, a menor variação entre as dimensões dos biscoitos permite avaliar que se trata de um parâmetro melhor controlado durante o processamento.

Quanto aos parâmetros de cor instrumental, as amostras sem glúten apresentaram maiores valores de luminosidade ($L^* \sim 80$), enquanto a maioria dos biscoitos com glúten possuem valores na faixa de 72 e 77. Para o parâmetro a^* , que indica a tendência à coloração vermelha quando positivo, a maioria das amostras tiveram valores entre 4 e 7, e as amostras que possuem maiores valores são aquelas que apresentam açúcar invertido (responsável por um melhor desenvolvimento de cor em produtos de panificação).

Os valores para o parâmetro b^* (tendência à tonalidade amarela) estão na faixa de 23 a 30. Os biscoitos com glúten são produzidos com farinha de trigo, enquanto os sem glúten são produzidos com farinha de milho (G) ou farinha de arroz (H), porém apresentam valores de b^* na mesma faixa, o que se justifica pela farinha de milho conter o pigmento natural zeaxantina e a amostra com farinha de arroz ter a adição do corante urucum na formulação. Embora estatisticamente diferentes ($p < 0,05$), foi verificado que as amostras possuem tendência similar para a saturação (C^*) e para o ângulo de tonalidade (h^*).

Tabela 5.2 – Médias dos resultados de cor instrumental para diferentes marcas de biscoitos tipo cracker

Amostra	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
A	73,10±0,48 ^c	5,19±0,20 ^c	25,72±0,26 ^d	26,24±0,29 ^d	78,59±0,33 ^d
B	75,72±0,35 ^d	5,19±0,15 ^c	26,31±0,20 ^d	26,82±0,22 ^d	78,84±0,25 ^d
C	72,57±1,03 ^c	7,70±0,39 ^b	29,30±0,26 ^c	30,30±0,21 ^c	75,27±0,81 ^c
D	73,58±0,84 ^c	6,80±0,67 ^b	28,89±0,74 ^c	29,68±0,87 ^c	76,78±0,92 ^c

E	73,42±0,98 ^c	6,84±0,46 ^b	28,46±0,12 ^c	29,27±0,11 ^c	76,49±0,92 ^c
F	76,86±1,01 ^c	4,23±0,20 ^d	26,09±0,73 ^d	26,43±0,71 ^d	80,79±0,61 ^c
G	76,60±0,47 ^c	4,53±0,14 ^d	25,16±0,11 ^d	25,56±0,13 ^d	79,80±0,26 ^c
H	73,10±0,50 ^e	6,98±0,25 ^b	27,60±0,11 ^c	28,47±0,06 ^c	75,81±0,55 ^e
I	76,49±0,56 ^c	3,49±0,53 ^e	26,47±0,45 ^d	26,70±0,51 ^d	82,50±1,01 ^b
J	79,05±0,29 ^b	2,09±0,32 ^f	23,75±0,72 ^e	23,84±0,74 ^e	84,98±0,62 ^a
K	75,34±0,47 ^d	3,78±0,24 ^c	23,07±0,33 ^c	23,38±0,34 ^e	80,70±0,56 ^c
L	71,88±1,86 ^e	5,18±1,39 ^c	31,76±2,37 ^b	32,19±2,54 ^b	80,81±1,86 ^c
M	72,88±0,77 ^c	9,17±0,42 ^a	37,95±0,47 ^a	39,04±0,55 ^a	76,41±0,45 ^e
N	79,44±0,38 ^b	4,56±0,20 ^d	25,16±0,13 ^d	25,58±0,11 ^d	79,72±0,48 ^c
O	81,71±0,25 ^a	6,85±0,27 ^b	28,24±0,53 ^c	29,05±0,57 ^c	76,38±0,34 ^c

Fonte: Dos autores, 2019.

Nota: Os dados estão representados como média ± desvio padrão dos valores. Letras iguais na mesma coluna indica que não há diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias.

A correlação de Pearson indicou que há correlações significativas entre: a^* e b^* (0,79), a^* e C^* (0,82), a^* e h^* (-0,93), b^* e C^* (1,00), C^* e h^* (-0,56), pH e acidez titulável total (0,78), atividade de água e umidade (0,73), dureza e largura (0,54) e espessura e fraturabilidade (0,62).

5.4 Conclusão

Por meio deste estudo caracterizou-se os biscoitos do tipo craker quanto aos diferentes parâmetros tecnológicos. De maneira geral, podemos estimar que os biscoitos tipo cracker de melhor qualidade deverão apresentar valores de atividade de água entre 0,15 e 0,30 e de umidade de até 5,00 %; os valores indicados para o pH foram de 6,00 a 7,00, de acidez total titulável inferior a 4,00 % em ácido láctico, do volume específico entre 2,00 e 3,00 mL/g (admitindo-se valores entre 1,50 e 2,00 mL/g para biscoitos sem glúten), de dureza entre 9,00 e 12,00 N, de fraturabilidade entre 2,50 a 4,00 mm, cor instrumental ($72,00 < L^* < 80,00$; $2,00 < a^* < 10,00$; $23,00 < b^* < 36,00$; $23,00 < C^* < 40,00$; $75,00 < h^* < 85,00$), e para as medidas de comprimento e largura de 5,00 a 6,00 cm e espessura entre 0,40 e 0,50 cm.

5.5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPEMIG e à CAPES pelas bolsas de estudos e pelo apoio financeiro através do código de financiamento 001 e projeto Universal, protocolo 424938/2016-2. Estendemos nossos agradecimentos à UFVJM e ao ICT pelo suporte institucional.

5.6 Referências

- AACCI. **American Association of Cereal Chemists International**. Approved methods, 11th ed. St. Paul: USA, 2010.
- ABIMAPI. **Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados**. Disponível em: <<http://www.abimapi.com.br>>. Acesso em: 25 nov. 2018.
- BERTOLINO, M. T.; BRAGA, A. **Ciência e tecnologia para a fabricação de biscoitos**. São Paulo: Livraria Varela: Revista Higiene Alimentar, 2017. Disponível em: <RDC_263_2005_.pdf/2b494d48-0d39-4c8d-84d1-e20ec6e9190f>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 263, de 22 de setembro de 2005, dispõe sobre aprovar o “regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos”**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/>>
- GOMES-RUFFI, C. R. **Desenvolvimento e avaliação tecnológica de biscoito tipo cracker com incremento no teor de proteínas e de fibras pela incorporação de derivados de soja**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). UNICAMP: Campinas, 2011.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª ed. digital), 2008.
- ISHIDA, P. M. G.; STEEL, C. J. (2014). Physicochemical and sensory characteristics of pan bread samples available in the Brazilian market. **Food Science and Technology**, 34(4), 746-754.
- ORTOLAN, F. *et al.* Effect of extruded wheat flour and pre-gelatinized cassava starch on process and quality parameters of French-type bread elaborated from frozen dough. **Food Research International**, 76(3), 402-409, 2015.
- PENTEADO, A. A. T. **Aplicação de gorduras “low trans” à base de soja, formuladas utilizando rede neural artificial, em biscoitos laminados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). UNICAMP: Campinas, 2012.

6 ARTIGO 2 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE HIDROCOLOIDES NA PRODUÇÃO DE BISCOITO TIPO CRACKER SEM GLÚTEN

Paula Thamara Goecking Gomes¹; Letícia Aparecida de Moraes¹; Bruna Lorena Figueiredo¹;
Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici²; Marcio Schmiele^{1*}

¹Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

²Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

Resumo

As proteínas formadoras da rede de glúten são os principais componentes responsáveis pelas características de textura na panificação. Entretanto a demanda por alimentos sem glúten aumentou devido aos distúrbios relacionados ao glúten, e com isso a necessidade de melhorar as características destes produtos. Os hidrocolóides são capazes de produzir géis que melhoram a coesão e viscoelasticidade, a massa ácida altera o comportamento reológico através da acidificação das massas e assim fornecem melhor qualidade aos produtos sem glúten. Neste trabalho realizamos um Planejamento de Misturas Simplex Centroide com as variáveis independentes: amido resistente misto (0 a 20 %), goma xantana (0 a 1 %) e ágar (0 a 1 %) em substituição à farinha de arroz para a elaboração de biscoitos cream cracker sem glúten. As variáveis dependentes analisadas foram atividade de água, umidade, volume específico, dureza e fraturabilidade e parâmetros de cor instrumental e de medidas das dimensões dos biscoitos. Os resultados foram submetidos à análise estatística por Metodologia de Superfície de Resposta ($p \leq 0,1$ e $R^2 \geq 0,70$). Em seguida foi verificado o desempenho do uso de massa ácida na elaboração do biscoito obtido no ponto otimizado. O ponto otimizado foi definido para produzir biscoitos de qualidade, determinado em níveis codificados em 0,86 de amido resistente e 0,14 de goma xantana, resultando em biscoitos com características próximas à amostra controle. Verificou-se que a substituição de 10 % da farinha de arroz pela massa ácida foi a que apresentou melhores resultados.

Palavras-chave: amido resistente, goma xantana, ágar, massa ácida, doença celíaca, desejabilidade.

ABSTRACT

Evaluation of hydrocolloid performance in the production of gluten-free cracker biscuit. Proteins that form the gluten network are the main protein components of some cereals and are responsible for the texture characteristics in bread making. However, the demand for gluten-free foods has increased due to gluten-related disorders, and with this the need to improve the characteristics of these products. Hydrocolloids can produce gels that improve cohesion and viscoelasticity, the acid mass changes the rheological behavior through acidification of the masses and thus provides better quality to gluten-free products. In this work, we carry out a Simplex Centroid Mixture Design with the independent variables: mixed resistant starch (0 to 20%), xanthan gum (0 to 1%) and agar (0 to 1%) in substitution for rice flour for the preparation of gluten-free cream cracker biscuits. The dependent variables analyzed were water activity, moisture content, specific volume, hardness and fracturability, instrumental color parameters and dimensions measures of the cream cracker biscuits. The results were submitted to statistical analysis by Response Surface Methodology ($p \leq 0.1$ and $R^2 \geq 0.70$). The optimized point was defined to produce cream cracker biscuits with adequate technological quality, determined at encoded levels in 0.86 of multi-type resistant starch and 0.14 of xanthan gum, resulting in biscuits with characteristics close to the control sample. Then, the performance of the use of sourdough in the preparation of the biscuit obtained at the optimized point was verified. It was found that the replacement of 10 % of rice flour by acidic pasta was the one that showed the best results.

Keywords: resistant starch, xanthan gum, agar, sourdough, celiac disease, desirability.

6.1 Introdução

Os distúrbios relacionados ao glúten são a alergia ao glúten, sensibilidade não celíaca ao glúten, ataxia ao glúten, dermatite herpetiforme e, a mais comum, a doença celíaca. Todos estes possuem o mesmo tratamento até o momento que é uma dieta livre de glúten. As proteínas formadoras do glúten são encontradas no trigo, centeio, cevada e triticale, em que os cereais e seus derivados consistem na principal fonte de energia da dieta humana, gerando grande necessidade no desenvolvimento de ingredientes e produtos livres de glúten que tenham qualidade tecnológica, nutricional, fisiológica e sensorial adequada aos consumidores (DI CAIRANO *et al.*, 2018; SALEHI, 2019).

A produção de alimentos glúten free possui o grande desafio de encontrar substitutos ou miméticos da rede de glúten, a qual é responsável por fornecer aos produtos de panificação suas principais características tecnológicas. Os ingredientes com potencial de imitar a rede viscoelástica formada pelo glúten deverão apresentar funções compatíveis. O glúten é uma rede viscoelástica tridimensional responsável por reter os gases da fermentação e o vapor d'água do assamento e pela textura do produto. Além disso, os produtos sem glúten possuem alto índice glicêmico, baixo perfil nutricional e a aceitação sensorial ainda é deficiente (PIRES; QUADROS; GADELHA, 2018).

O substituto da farinha de trigo mais utilizado na fabricação de produtos glúten free é a farinha de arroz, por ser um ingrediente neutro, possuir a coloração branca e o sabor suave. Os hidrocoloides (por exemplo, carboximetilcelulose, goma xantana e goma de guar) são geralmente adicionados às massas para simular as propriedades viscoelásticas do glúten e melhorar a estrutura, sensação na boca, aceitabilidade e prazo de validade de produtos sem glúten (CAPRILES; ARÊAS, 2011; DI CAIRANO *et al.*, 2018).

A goma xantana é altamente solúvel em água fria e quente fornecendo alta viscosidade à solução mesmo em baixas concentrações, sendo a mais utilizada em produtos de panificação. O ágar é insolúvel em água fria, porém quando sua solução é aquecida e resfriada forma um gel firme capaz de fornecer elasticidade, melhorar a dureza e proporcionar uma boa sensação na boca aos produtos. A resolução do Mercado Comum do Sul nº 34/2010 e a RDC nº 45/2010, da Agência Nacional de vigilância Sanitária, estipulam que em produtos de panificação (pães, bolos, massas e biscoitos) a goma xantana tem um limite de uso de $1,0 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ e a goma ágar pode ser utilizada na quantidade satisfatória para o processo tecnológico. A limitação do uso da goma xantana ocorre pelo fato de ser produzida por um

micro-organismo patogênico, a *Xanthomonas campestris* (ARMISÉN; GAIATAS, 2009; HABIBI; KHOSRAVI-DARANI; 2017; SALEHI, 2019).

O amido resistente também vem sendo utilizado como substituto parcial das farinhas convencionais, pois é um produto de coloração clara e granulometria fina, não alterando as características físicas e sensoriais do produto, e por ser isento de glúten. Como a fração do amido resistente não é digerível pelo intestino, o mesmo age como prebiótico, estimulando o crescimento bacteriano e a produção de ácidos graxos de cadeia curta quando fermentado no cólon pelas bifidobactérias endógenas, apresentando benefícios à saúde e reduzindo o risco de doenças crônicas não transmissíveis (CLERICI; SAMPAIO; SCHMIELE, 2019; VILAR *et al.*, 2019). No entanto, os produtos de panificação isentos de glúten possuem textura, aparência e sabor deficientes em relação aos produtos convencionais.

A tecnologia da massa ácida é aplicada às massas pelo potencial de melhorar as qualidades tecnológicas, nutricionais e sensoriais, devido principalmente às bactérias lácticas e leveduras desenvolvidas, acelerando a acidificação do produto. O ácido lático é o metabólito primário produzidos pelos micro-organismos da fermentação natural. No entanto, os compostos secundários de baixa massa molar são responsáveis por melhorar as propriedades de sabor e aroma. Além disso, a fermentação natural é capaz de alterar o comportamento reológico das massas sem glúten tornando-as mais comparáveis com as de farinha de trigo, além de aumentar o conteúdo de compostos bioativos e a biodisponibilidade de minerais, diminuir os níveis de fatores antinutricionais e favorecer a resposta glicêmica (OLOJEDE; SANNI; BANWO, 2019; MAIDANA, 2020).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi analisar o efeito de diferentes hidrocoloides (goma xantana, ágar e amido resistente) e da aplicação da massa ácida na produção de biscoitos cream cracker sem glúten.

6.2 Materiais e métodos

6.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a execução do presente trabalho foram a farinha de arroz, o amido resistente misto (tipo 3, 4 e 5), a goma xantana, a goma ágar, a gordura vegetal hidrogenada, a albumina de ovo, o xarope de glicose, o amido nativo de

mandioca, o cloreto de sódio iodado, a lecitina de soja, o bicarbonato de sódio, o fermento biológico instantâneo e a água potável filtrada.

O projeto está cadastrado sob número AB382F6 no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) do Ministério do Meio Ambiente da República Federativa do Brasil.

6.2.2 Delineamento experimental

Os ensaios foram definidos através de um Planejamento de Misturas Simplex Centroide de três variáveis independentes, onde: X_1 - amido resistente misto; X_2 - goma xantana; e X_3 - goma ágar (Tabela 6.1). A quantidade de hidrocoloides foi utilizada em substituição à quantidade de farinha de arroz para manter o balanço de massa da formulação.

Tabela 6.1 - Níveis codificados e reais para os hidrocoloides utilizados no Planejamento de Misturas Simplex Centroide para a elaboração dos biscoitos cream cracker sem glúten e a quantidade de farinha de arroz para manter o balanço de massa da formulação

Ensaio	Níveis codificados			Níveis reais			Farinha de arroz (g)
	x_1	x_2	x_3	X_1 (g)	X_2 (g)	X_3 (g)	
1	1,00	0,00	0,00	20,00	0,00	0,00	80,00
2	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	99,00
3	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	99,00
4	0,50	0,50	0,00	10,00	0,50	0,00	89,50
5	0,50	0,00	0,50	10,00	0,00	0,50	89,50
6	0,00	0,50	0,50	0,00	0,50	0,50	99,00
7	0,667	0,167	0,167	13,34	0,167	0,167	86,33
8	0,167	0,667	0,167	3,333	0,667	0,167	95,84
9	0,167	0,167	0,667	3,333	0,167	0,667	95,84
10	0,333	0,333	0,333	6,666	0,333	0,333	92,68
11	0,333	0,333	0,333	6,666	0,333	0,333	92,68
12	0,333	0,333	0,333	6,666	0,333	0,333	92,68
13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,00

x_1 e X_1 - amido resistente misto; x_2 e X_2 - goma xantana; e x_3 e X_3 - goma ágar, em níveis codificados e reais, respectivamente.

6.2.3 Processamento dos ensaios

A formulação controle foi composta por: farinha de arroz (100 %), gordura vegetal hidrogenada (20 %), albumina de ovo (5 %), xarope de glicose (4,6 %), amido de mandioca (2 %), cloreto de sódio iodado (2 %), lecitina de soja (2 %), bicarbonato de sódio (0,5 %), fermento biológico seco (1 %) e água potável filtrada (≈ 70 %, porém variando de acordo com diferentes ensaios). As quantidades estão expressas em base farinha de arroz. O amido resistente misto, a goma xantana e a goma ágar seguiram o delineamento experimental.

Para a produção dos biscoitos tipo cream cracker, inicialmente foi feita a fase esponja com o fermento biológico (100 %), água potável filtrada (35 %) e farinha de arroz (13 %), incubada por 1 h a 28 °C, em BOD RFE38 (Lucadema, São José do Rio Preto, Brasil). Uma fração de 40 % da farinha de arroz foi submetida a pré-gelatinização na presença de 65 % da água potável filtrada e da goma ágar (quando presente na formulação). A pré-gelatinização foi realizada em fogão industrial FFI400 (Venax, Venâncio Aires, Brasil) e, posteriormente, o gel foi resfriado à temperatura ambiente. Em seguida, incorporou-se todos os ingredientes e foi feita a mistura manual até a formação de uma massa homogênea. A massa passou pelo processo de laminação (≈ 6 mm de espessura), corte (6 cm x 6 cm) e marcação (16 furos distribuídos uniformemente pela superfície do biscoito). Colocou-se 16 biscoitos em cada forma de aço inoxidável retangular perfurada e submetidos ao assamento a 160 °C por 22 minutos, com injeção de vapor no início do processo, em forno ConvectionLine (Venâncio, Venâncio Aires, Brasil).

6.2.4 Avaliação das características de qualidade de biscoitos

Após 1 h de retirados do forno e totalmente resfriado e em equilíbrio com a temperatura ambiente, os biscoitos foram avaliados em relação ao volume específico, à largura, à espessura e à expansão, à cor instrumental, à atividade de água, à umidade e à textura instrumental.

6.2.4.1 Atividade de água e umidade

A determinação da atividade de água foi feita por medida direta, com três repetições, através do equipamento higrômetro Aqualab 4TE Duo (Decagon, Pullman, Estados Unidos), de acordo com Ishida e Steel (2014). A umidade foi avaliada através de secagem em estufa TE-394-1 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) à 130 °C, de acordo com o do método 44.15.02 da AACCI – American Association of Cereal Chemist International (2010).

6.2.4.2 *Volume específico*

O volume específico dos biscoitos foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço, a partir da relação entre o volume e a massa (em gramas) de 3 biscoitos de forma intercalada, conforme método 10-05.01 (AACCI, 2010). As análises foram realizadas em triplicata e os dados expressos em cm^3/g .

6.2.4.3 *Textura instrumental (dureza e fraturabilidade)*

Para os testes de dureza e fraturabilidade foi utilizado *probe* 3-Point Bending Rig (HDP/3PB), plataforma HDP/90 em Texturômetro TAX.XT PLUS. (MicroStable System, Halsemere, Austrália) através do método 74-09.01 (AACCI, 2010). Para as análises foram utilizadas velocidades pré-teste, teste e pós-teste definidas em 0,5 mm/s, 0,5 mm/s e 10,0 mm/s, respectivamente, e distância de 5,0 mm, utilizando-se um biscoito para cada avaliação. As leituras foram realizadas com oito repetições e os dados expressos em N para dureza e fraturabilidade. A medida da dureza é feita no pico de força máxima e a medida da fraturabilidade é a força registrada no primeiro pico de deformação do biscoito.

6.2.4.4 *Cor instrumental*

Os parâmetros colorimétricos foram determinados instrumentalmente utilizando-se colorímetro espectrofotométrico M5-Konica (Minolta, Chiyoda, Japão). O iluminante D65, o ângulo de 10° para o observador e o sistema de cor CIELAB foram estabelecidos, analisando os índices de cor luminosidade (L^*), verde ao vermelho (a^*), azul ao amarelo (b^*) e variação de cor (ΔE), conforme metodologia descrita por Ortolan *et al.* (2015). As leituras foram realizadas em triplicata.

6.2.4.5 *Largura, largura e espessura*

A medida dos biscoitos foi realizada após o forneamento, com o paquímetro analógico profissional 150 mm (Western, Suzhou, China). Foram realizadas medidas referentes ao comprimento, largura e espessura de 10 biscoitos.

6.2.4.6 Análise estatística

Os dados obtidos nos ensaios do planejamento experimental foram avaliados através de Metodologia de Superfície de Resposta para cálculo dos coeficientes de regressão e análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 10 %. Para o presente trabalho foi adotado coeficiente de regressão mínimo (R^2) da ANOVA de 0,80. O ponto otimizado foi determinado através de metodologia proposta por Derringer e Suich (1980).

6.2.5 Aplicação da massa ácida (fermentação natural)

6.2.5.1 Elaboração da massa ácida

O preparo da massa ácida foi realizado de acordo com Minervini *et al.* (2010), sendo composta por farinha de arroz (100 g), água (100 g) e fermento biológico (2 g). A manutenção da massa ácida foi realizada através da alimentação diária com 50 % dos ingredientes iniciais, exceto o fermento biológico. A massa ácida foi incubada a 28 ± 1 °C por 16 dias com manutenção da umidade da BOD.

6.2.5.2 Elaboração dos biscoitos com massa ácida

A aplicação da massa ácida foi realizada após a determinação do ponto otimizado pela análise estatística. Para a elaboração dos biscoitos foi realizada a substituição da farinha de arroz, em níveis de 5, 10, 15 e 20 %, pela massa ácida, considerando a umidade inicial para ajuste do balanço de formulação. A quantidade de fermento biológico utilizado foi de 0,2 % como cultura starter, de acordo com recomendação internacional pelo Decreto n ° 93-1074, de 13 de setembro de 1993 (FRANCE, 1993) que determina o limite máximo é de até 0,2 % de fermento biológico (*Saccharomyces cerevisiae*) na elaboração de produtos de panificação que contenham massas naturalmente fermentadas. Os demais parâmetros seguiram os mesmos procedimentos dos ensaios, conforme descrito em 6.2.3. Foram realizados os mesmos testes para avaliação da qualidade, com inclusão do potencial hidrogeniônico e acidez titulável total.

6.2.5.3 Potencial hidrogeniônico e acidez titulável total (ATT)

O pH foi determinado através de pHmetro digital AC-100 (MS Tecnopon, Piracicaba, Brasil), utilizando eletrodo de imersão, calibrado com soluções tampão de pH = 4,01 e 6,98, segundo método 02-52.01 (AACCI, 2010). A acidez total titulável foi determinada através da reação de neutralização por meio de titulação com NaOH 0,1M padronizado, utilizando como indicador ácido-base fenolftaleína, seguindo o método 02-31.01 (AACCI, 2010). As medidas foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em porcentagem de ácido láctico.

6.2.5.4 Composição centesimal e valor calórico total

Nos biscoitos controle, ponto otimizado e na formulação com melhor desempenho da aplicação da massa ácida foram realizadas as análises de composição centesimal em relação a umidade (método 44-15.02), cinzas (método 08-01.01), proteínas (método 46-13.01) e lipídeos (método 30-25.01). Os carboidratos digeríveis (amido e açúcares) e os carboidratos não digeríveis (fibras alimentares) foram determinados pelos métodos 982.14 e 978.10, respectivamente, da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2019). Todas as determinações foram realizadas em triplicata. O teor de amido resistente foi calculado teoricamente com base no balanço de massa da formulação. O valor calórico total foi calculado considerando o método de conversão de Atwater (MERRIL; WATT, 1973).

6.2.5.5 Análise estatística dos biscoitos com massa ácida

Os resultados das análises foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguida por comparação de médias por Scott-Knott, com nível de significância de 5 %.

6.3 Resultados e discussão

Os resultados das análises físico-químicas estão apresentados nas Tabela 6.2 e Tabela 6.3. As repostas estatisticamente significativas ($p \leq 0,1$) foram umidade, volume específico, os parâmetros de cor instrumental e comprimento e largura.

Os valores de atividade de água variaram entre 0,2392 e 0,4752 para os 12 ensaios, enquanto o ensaio controle, sem adição de amido resistente, goma xantana e ágar, apresentou o valor médio de 0,1358. Observou-se que o valor para o controle está abaixo aos encontrados nos ensaios do delineamento, porém estes valores estão próximos aos especificados por Bertolino e Braga (2017), os quais relatam que os biscoitos possuem atividade de água normalmente entre 0,1 e 0,3. A análise estatística para a atividade de água não apresentou modelo matemático preditivo significativo ($p > 0,1$ e $R^2 < 0,70$), entretanto as variáveis independentes apresentaram efeito significativo ($p < 0,1$) explicando uma maior influência do amido resistente (0,4465) para o aumento da atividade de água, um efeito intermediário da xantana (0,4100) e menor do ágar (0,3071). Este comportamento pode ser explicado pelo fato do amido resistente utilizado ser constituído de aproximadamente 73 % de fragmentos de cadeias de amido (dextrinas) pre-gelatinizadas, apresentando aumento na viscosidade do gel (favorável para a elaboração dos biscoitos) e retenção de água durante o forneamento. A xantana e o ágar apresentam efeito semelhante em função da alta capacidade de absorção de água, mesmo que usado em baixas concentrações.

As medidas de umidade para os ensaios do delineamento apresentaram médias variando de 4,46 à 6,54 % e o controle apresentou valor de 3,11 %, abaixo das médias dos ensaios, demonstrando que a adição dos hidrocoloides nas formulações provocou o aumento na retenção de água durante o forneamento, favorecido pela capacidade de retenção de água das fibras (RICO *et al.*, 2019). A umidade apresentou-se significativa ($p < 0,10$) pela análise estatística, com coeficiente de regressão de 71,73 %, sendo possível obter a superfície de resposta para o modelo matemático (Figura 6.1). O termo ternário resultou na maior influência para o aumento da umidade dos biscoitos ($\beta_{123} = 31,88$). No entanto, os termos binários combinados entre o amido resistente e os hidrocoloides favorecem a perda de umidade ($\beta_{12} = -7,78$ e $\beta_{13} = -5,16$). Os valores encontrados para umidade estão de acordo com valores encontrados por Gomes *et al.* (2019) para o estudo com diversos biscoitos tipo cracker comerciais. Os hidrocoloides possuem a propriedade de formar uma barreira próxima à superfície durante o forneamento, o que resulta na redução da evaporação de água durante o forneamento, aumentando assim o teor final de umidade dos biscoitos (NAMMAKUNA; BARRINGER; RATANATRIWONG, 2015). No entanto, observou-se que níveis maiores de ágar proporcionam uma redução no teor de umidade dos biscoitos.

A adição de hidrocoloides na elaboração dos biscoitos diminuiu os valores de volume específico comparado ao controle ($1,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) que possui apenas farinha de arroz.

Os valores médios de volume específicos variam entre 0,75 e 1,03 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para os ensaios. Foi possível obter o modelo matemático e gerar a superfície de resposta para esta variável, pois apresentou-se significativa com $p < 0,10$ e coeficiente de regressão de 70,66 %. O amido resistente é a variável que possui maior influência para o aumento do volume específico dos biscoitos com $\beta_1 = 1,03$. As fibras alimentares insolúveis e os hidrocolóides apresentam alta capacidade de absorção de água e resultam em uma massa mais firme e coesa, exibindo menor extensibilidade e maior resistência à extensão, afetando a espessura dos biscoitos (DICK *et al.*, 2020). No caso do amido resistente, por ser uma fibra solúvel, esta resistência é menor. Além disso, o amido resistente pré-gelatinizado necessita de uma maior quantidade de água durante o desenvolvimento da massa. A maior umidade aliada à menor resistência da massa resultou no aumento da pressão de vapor da água, promovendo um maior crescimento dos biscoitos durante o forneamento. A presença do ágar ($\beta_3 = 0,97$) apresentou efeito semelhante, favorecendo o volume específico dos biscoitos. O resultado desta variável corrobora com os valores obtidos para a umidade (observado nas superfícies de resposta), onde as regiões com maiores volumes específicos resultaram em menores umidades. Estes dois parâmetros (volume específico e umidade) são extremamente importantes para biscoitos, pois refletem diretamente na textura e na atividade de água, respectivamente (RICO *et al.*, 2019).

Tabela 6.2: Dados obtidos das análises físico-químicas dos biscoitos para os ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centroides com 3 variáveis independentes: amido resistente, goma xantana e goma ágar

Ensaio	Atividade de água [§]	Umidade (%) [§]	Volume específico (cm ³ .g ⁻¹) [§]	Dureza (N) [#]	Fraturabilidade (N) [#]	<i>L</i> ^{*§}	<i>a</i> ^{*§}	<i>b</i> ^{*§}	Delta E [§]
1	0,4752±0,0138	6,50±0,03	1,03±0,03	10,14±1,02	8,22±0,91	67,59±0,41	3,18±0,10	21,10±0,36	3,90±0,44
2	0,3778±0,0034	6,48±0,13	0,91±0,02	31,78±4,29	21,28±4,40	71,52±0,26	3,04±0,05	21,37±0,12	4,29±0,08
3	0,3000±0,0162	4,91±0,17	1,00±0,13	3,76±0,68	3,34±0,72	69,64±0,32	3,94±0,36	23,75±0,59	1,22±0,56
4	0,2420±0,0021	4,57±0,24	0,87±0,08	19,44±3,22	15,03±2,48	69,68±0,25	3,29±0,23	22,77±1,27	2,29±1,12
5	0,2392±0,0043	4,46±0,05	0,83±0,10	5,58±0,79	4,91±0,57	68,78±0,38	3,04±0,06	21,79±0,36	3,10±0,36
6	0,2717±0,0156	5,41±0,39	0,97±0,05	17,46±1,93	14,73±2,93	72,53±1,00	2,86±0,09	22,01±0,58	4,71±0,48
7	0,2482±0,0058	4,51±0,11	0,81±0,10	12,36±2,67	10,59±1,61	69,94±0,46	3,01±0,02	21,40±0,37	3,59±0,19
8	0,4502±0,0263	6,54±0,07	0,80±0,02	31,20±5,37	24,99±5,09	70,62±0,39	3,16±0,19	21,75±0,77	3,51±0,57
9	0,3311±0,0058	5,80±0,15	0,75±0,03	11,55±2,79	11,12±2,87	71,26±0,49	3,38±0,39	23,11±1,19	3,09±0,29
10	0,2781±0,0023	5,15±0,15	0,82±0,07	16,57±2,81	13,41±2,76	71,03±1,31	3,34±0,35	22,86±1,25	3,09±1,18
11	0,3125±0,0126	5,74±0,14	0,86±0,05	15,37±2,69	13,99±2,68	70,12±0,63	3,06±0,09	22,04±0,21	3,11±0,08
12	0,4037±0,0208	6,01±0,07	0,82±0,05	16,74±2,72	13,62±1,32	70,53±0,95	2,93±0,13	21,61±0,50	3,73±0,28
Controle	0,1358±0,0012	3,11±0,13	1,17±0,05	3,94±0,45	3,41±0,50	68,98±0,64	4,53±0,40	24,48±0,66	-

Média das repetições ± desvio padrão; [§](n=3); [#](n=8).

Os resultados para a variável dureza apresentaram valores entre 3,76 e 31,78 N para os ensaios do delineamento, enquanto para a formulação controle a dureza foi de 3,41 N, valor próximo ao ensaio 3 do delineamento que contém adição de ágar. A dureza foi influenciada estatisticamente ($p < 0,10$) pelas três variáveis independentes. Os valores preditos pelo modelo matemático são explicados por um coeficiente de regressão de 92,95 %. Destaca-se que a maior influência sobre esta variável é proporcionada pela goma xantana ($\beta_2 = 34,17$), resultando em um biscoito muito duro. Pela análise estatística, a fraturabilidade apresentou modelo de regressão significativa ($p < 0,10$), gerando a superfície de resposta para o modelo (Figura 6.1), com coeficiente de regressão de 88,28 %. Existe uma relação direta entre a dureza e a fraturabilidade, a qual pode ser observada pelo mesmo comportamento nos gráficos. As médias para fraturabilidade variaram de 3,34 a 24,99 N, enquanto o controle foi de 3,41 N. Para ambas as respostas, a goma xantana, quando usada em maiores concentrações (dentro da faixa estudada) apresentou um efeito deletério, resultando em biscoitos extremamente duros e com necessidade de uma força maior para a deformação inicial. A goma xantana é completamente solúvel em sistemas aquosos quentes e frios, e confere alta viscosidade da solução mesmo em baixas concentrações (SALEHI, 2019). No entanto, ao ocorrer a desidratação do biscoito durante o forneamento, o gel formado pela xantana foi extremamente rígido, proporcionando o efeito observado. Diante disto, o uso adequado da goma xantana ocorre em concentrações em torno de 0,15 a 0,25 % (em base farinha). Para a fraturabilidade, observou-se uma interação entre as gomas xantana e ágar ($\beta_{23} = 18,46$). Esta interação pode ser oriunda pelas estruturas das gomas como também com os demais componentes presentes nos biscoitos. Entretanto, estas interações ainda não foram totalmente esclarecidas, conforme relatado por Lu *et al.* (2020). Mahmood *et al.* (2017) sugerem que a xantana, assim como a grande maioria dos hidrocoloides, possuem alta capacidade de formação de ligação de hidrogênio com a água em função do grande número de hidroxilas presentes. Com o processo de forneamento, ocorre a evaporação da água (mais pronunciado em biscoitos), resultando na formação de ligações de hidrogênio polímero-polímero (entre a xantana e a amilose e amilopectina). Estas ligações de hidrogênio são mais fortes que as ligações de hidrogênio entre polímero-água. Este fenômeno ocorre em maior intensidade com a xantana em função das cadeias laterais composta por duas unidades de manose e uma de ácido glucurônico. No caso do ágar, por ser uma cadeia linear, a rigidez das ligações de hidrogênio formada é menor.

Os parâmetros de cor instrumental foram influenciados estatisticamente ($p < 0,10$) pelo amido resistente, goma xantana e goma ágar. A luminosidade (L^*) variou de 67,59 a 72,53 e a formulação controle com valor de 68,98. Observando-se a superfície de resposta obtida pelo modelo matemático (explicado com $R^2=87,27$), ficou evidente que a utilização do amido resistente tende em escurecer as amostras enquanto a goma xantana torna os biscoitos mais claros. A análise dos parâmetros de cor mostrou que a farinha de arroz possui luminosidade de $92,37 \pm 0,05$, o amido resistente de $88,40 \pm 0,16$, a goma xantana de $89,41 \pm 0,05$ e o ágar de $87,86 \pm 0,06$, a menor luminosidade dos hidrocoloides comparada à farinha de arroz leva a diminuição da luminosidade das amostras devido à substituição. O efeito do amido resistente provavelmente ocorreu por tratar-se de um amido dextrinizado durante o processo de obtenção pela extrusão termoplástica. A dextrinização resulta em liberação de cadeias de glicose de massa molecular reduzida, resultando na formação de extremidades redutoras, envolvidas na reação de *Maillard*, que diminuem os valores de L^* . As gomas, por fornecerem altas viscosidades ao meio pela interação com a água, proporcionam uma diminuição na mobilidade do meio, e com isso, acredita-se que tenha ocorrido uma menor intensidade na reação de *Maillard* (DAMODARAN; PARKIN, 2017).

O parâmetro de cor a^* , que representa a tendência à coloração avermelhada, variou entre 2,86 e 3,38 para os ensaios e foi de 4,53 para o controle, em que maiores teores de ágar tendem a aumentar essa resposta de acordo com sua superfície de resposta ($R^2 = 76,10$). O parâmetro b^* variou de 21,10 a 23,75 para os ensaios, e a formulação controle apresentou valor de 24,48, representando uma tendência à coloração amarelada. Embora com diferenças estatisticamente significativas, todos os biscoitos encontraram-se dentro do primeiro quadrante, considerando o sólido de representação das cores.

A diferença de cor entre as amostras (Delta E), que é classificada em muito distintas ($\Delta E > 3,0$), distintas (ΔE entre 3,0 e 1,5) ou pouco distintas ($\Delta E < 1,5$), segundo estudo realizado por Tiwari *et al.* (2008), variou de 1,22 a 4,71 em que a maioria das amostras se encaixam como muito distintas. A cor é um dos parâmetros mais importantes na determinação da aceitação do consumidor.

Em seu trabalho com biscoitos cream cracker comerciais, Gomes *et al.* (2019) determinou faixas de variação da cor: $72,00 < L^* < 80,00$; $2,00 < a^* < 10,00$; $23,00 < b^* < 36,00$; a luminosidade pouco abaixo do determinado pode ser atribuído pelo maior tamanho de partículas do amido resistente (observado visualmente), pela reação de *Maillard* e pelo processo de forneamento com diferentes parâmetros e equipamentos. Em reformulação de

produtos alimentícios é importante que ocorra uma fase de adaptação para a memória sensorial dos consumidores, favorecendo a aceitação do produto (NEVES *et al.*, 2019).

Tabela 6.3: Dados obtidos para a análise das medidas dos biscoitos para os ensaios do Planejamento de Misturas Simplex Centróide com 3 variáveis independentes: amido resistente, goma xantana e goma ágar, e para a amostra controle.

Ensaio	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
1	59,70±0,32	59,20±0,12	0,49±0,03
2	57,20±0,92	56,40±0,98	0,45±0,01
3	60,50±0,55	59,90±0,21	0,51±0,03
4	57,30±0,85	57,30±0,39	0,44±0,02
5	60,10±0,36	59,25±0,61	0,51±0,02
6	59,50±0,16	58,60±0,28	0,46±0,03
7	59,50±0,16	58,60±0,28	0,46±0,03
8	58,30±0,77	57,20±0,89	0,51±0,03
9	59,00±0,31	57,85±0,44	0,46±0,03
10	58,80±0,43	57,70±0,48	0,46±0,02
11	58,90±0,41	57,60±0,73	0,47±0,02
12	58,10±1,04	57,80±1,02	0,49±0,04
Controle	59,50±0,57	59,20±0,66	0,48±0,02

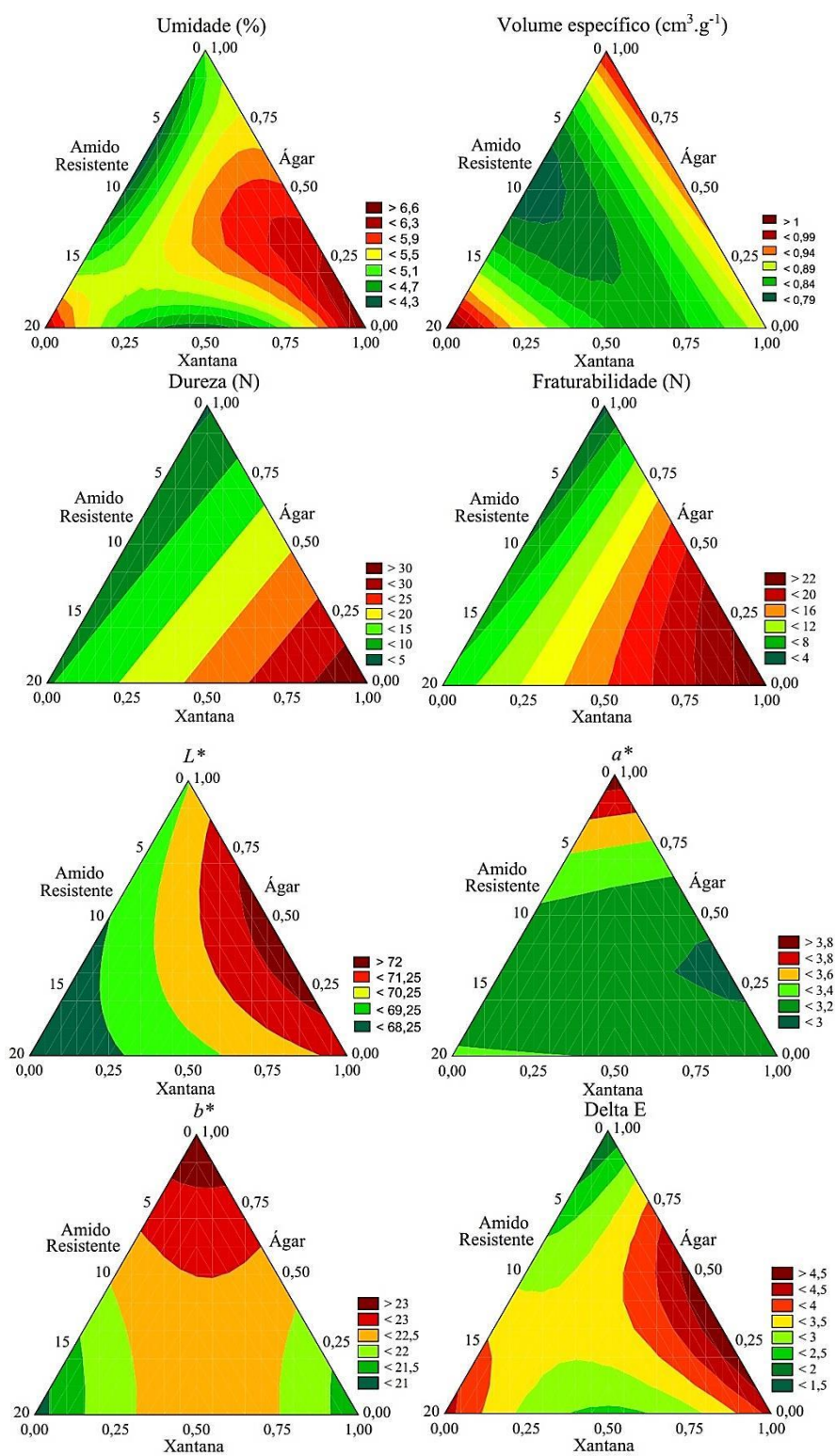
Média de dez repetições ± desvio padrão.

A análise das medidas apresentou respostas significativas estatisticamente ($p < 0,1$) o comprimento e a largura e equações matemáticas obtiveram o coeficiente de regressão de 84,85 e 87,93 %, respectivamente. O comprimento variou de 58,10 a 60,50 mm para as médias dos ensaios e a formulação controle apresentou média de 59,50 mm. De acordo com a superfície de resposta gerada (Figura 6.2), a utilização do amido resistente promoveu maiores valores de comprimento, assim como o incremento de ágar. As médias dos valores para a largura variaram entre 57,20 e 59,20 mm e a média da formulação controle foi de 59,20 mm. O uso de amido resistente e ágar aumentam os valores de largura. Para ambas as respostas, o uso da goma xantana promove um encolhimento do biscoito. A aplicação de farinhas isentas de glúten como farinha de arroz, milho, trigo sarraceno e de leguminosas tendem a diminuir a viscosidade da massa e permitir que o biscoito se espalhe durante o processo inicial de assamento. A incorporação de hidrocolóides que promovem a formação de uma viscosidade maior, mais coesa tende a imitar o efeito da própria rede de glúten, fazendo com que os

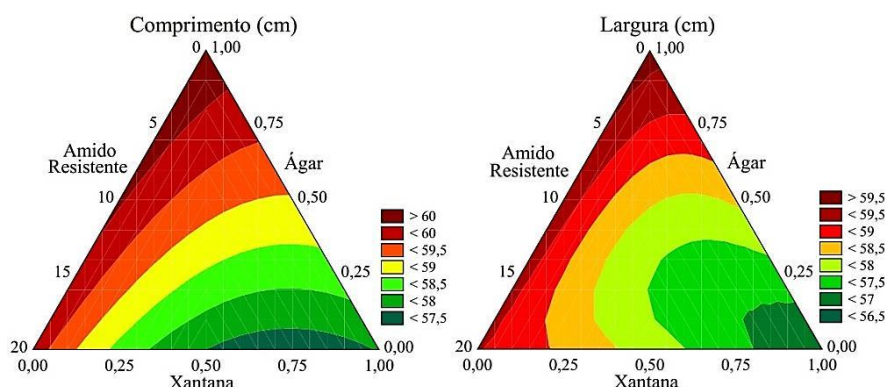
biscoitos tenham maior uniformidade (DI CAIRANO *et al.*, 2018). A espessura variou as médias entre 0,44 e 0,51 mm para os ensaios e apresentou um valor de 0,48 mm para a formulação controle.

Na Tabela 6.4 estão representados os modelos matemáticos gerados através dos resultados das análises quando significativas para $p \leq 0,1$ e $R^2 \geq 0,7$. Com os modelos matemáticos geraram-se as superfícies de respostas das Figuras 6.1 e 6.2. Após o estudo dos efeitos das substituições da farinha de arroz pelos hidrocoloides nos parâmetros de qualidade dos biscoitos, a otimização foi realizada, refletindo em maior probabilidade de biscoitos com características semelhantes aos parâmetros de qualidade determinados.

Figura 6.1: Superfícies de resposta para umidade, volume específico, dureza, fraturabilidade, parâmetros de cor: L*, a*, b* e delta E, comprimento e largura.



Fonte: Elaboração própria, 2020.

Figura 6.2: Superfícies de resposta para comprimento e largura

Fonte: Elaboração própria, 2020.

Tabela 6.4: Modelos matemáticos para as variáveis dependentes com parâmetros estatisticamente significativos obtidos através do Planejamento de Misturas Simplex Centroide com 3 variáveis independentes: amido resistente, goma xantana e goma ágar

Variável dependente	Modelo matemático ^a	p-valor	R ²
Umidade (%)	$6,23x_1+6,24x_2+5,02x_3-7,78x_1x_2-5,16x_1x_3+31,88x_1x_2x_3$	0,104	0,7173
Volume específico ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$1,03x_1+0,90x_2+0,97x_3-0,50x_1x_2-0,85x_1x_3$	0,048	0,7066
Dureza (N)	$9,45x_1+34,17x_2+4,27x_3+0,46x_1x_3$	<0,001	0,9295
Fraturabilidade (N)	$8,49x_1+23,22x_2+3,26x_3+18,46x_2x_3$	<0,001	0,8828
L^*	$68,03x_1+71,26x_2+69,92x_3+7,68x_2x_3$	<0,001	0,8727
a^*	$3,23x_1+3,15x_2+3,93x_3-1,67x_1x_3-1,98x_2x_3$	0,024	0,7610
b^*	$20,75x_1+21,12x_2+23,42x_3+5,27x_1x_2$	0,013	0,7207
Delta E	$4,24x_1+4,18x_2+1,44x_3-7,30x_1x_2+7,52x_2x_3$	<0,001	0,9164
Comprimento (mm)	$59,79x_1+57,53x_2+60,38x_3-4,67x_1x_2$	0,001	0,8485
Largura (mm)	$59,04x_1+56,49x_2+59,69x_3-20,94x_1x_2$	<0,001	0,8793

^a x_1 = amido resistente, x_2 = goma xantana, x_3 = goma ágar.

Foi considerada a importância de uso da goma xantana por ter influência para menores valores de umidade, porém em baixas concentrações devido aos efeitos da combinação com os outros hidrocoloides na umidade e por ter grande importância no aumento dos parâmetros de textura, o que não é desejável para biscoitos. De modo que a goma xantana não fosse ausente na formulação final foi estabelecido um valor fixo de 0,15 % (em nível codificado). A Tabela 6.5 apresenta os resultados da otimização com os parâmetros significativos ($p \leq 0,10$) para as análises de qualidade dos biscoitos, em que a primeira solução (ponto ótimo 1) obteve a probabilidade de 80,61 % de a formulação experimental ser semelhante à formulação predita, e a segunda solução (ponto ótimo 2) obteve 63,33 % de probabilidade.

Tabela 6.5: Otimização dos parâmetros para a produção de biscoito cream cracker sem glúten

<i>Variáveis independentes</i>	Objetivo	Importância	Ponto ótimo 1		Ponto ótimo 2			
			Solução	Solução	Solução	Solução		
Amido resistente - x_1	Na faixa	3	0,00		0,86			
Goma xantana - x_2	Fixo (0,15)	3	0,15		0,14			
Goma ágar - x_3	Na faixa	3	0,85		0,00			
<i>Variáveis dependentes</i>				Valor experimental	Desvio relativo (%)		Valor experimental	Desvio relativo (%)
Umidade (%)	Na faixa	3	5,26	5,03	-4,62	5,35	4,81	-11,24
Volume específico ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Maximizar	5	0,96	0,89	-7,54	0,95	1,29	26,31
Dureza (N)	Minimizar	5	8,75	5,71	-53,30	12,91	11,84	-9,04
Fraturabilidade (N)	Minimizar	5	8,61	4,27	-101,57	10,55	9,42	-11,98
L^*	Na faixa	1	71,10	66,87	-6,33	68,48	66,77	-2,56
a^*	Na faixa	1	3,56	4,11	13,32	3,22	3,60	10,61
b^*	Na faixa	1	23,08	26,88	14,15	21,44	25,66	16,45
Delta E	Na faixa	1	2,81	5,66	50,29	3,35	3,83	12,45
Comprimento (mm)	Na faixa	1	59,95	59,83	-0,20	58,91	58,65	-0,45
Largura (mm)	Na faixa	1	59,21	58,73	-0,82	56,16	57,78	2,80
Desejabilidade (%)			80,61			63,33		

Na faixa = entre valores mínimos e máximos determinados pelos ensaios.

A primeira solução de otimização do processo contém 0,15 de goma xantana e 0,85 de ágar (em níveis codificados) e os modelos matemáticos não foram capazes de prever todos os valores experimentais para validar o processo, pois os parâmetros de textura e o delta E obtiveram o desvio relativo maior que 15 %. A segunda solução de otimização possui 0,86 de amido resistente e 0,14 de goma xantana (em níveis codificados). O desvio relativo foi maior que 15 % apenas para a variável volume específico, a qual ficou acima do estipulado, e para o parâmetro b^* da cor instrumental. Como um maior volume é desejável para a característica de biscoitos e os parâmetros de cor sofrem uma grande influência externa para sua variação, esta formulação foi escolhida como a melhor para representar o processo.

O ponto ótimo 2 foi escolhido para avaliar a aplicação da massa ácida nos biscoitos cream cracker, uma vez que a massa ácida é conhecida por melhorar as propriedades tecnológicas e sensoriais dos produtos de panificação. Os resultados das análises de qualidade dos biscoitos estão na Tabela 6.6. Foi observado que a adição de massa ácida provocou o aumento na atividade de água das amostras. Embora a umidade não tenha demonstrado diferença significativa ($p < 0,05$) para diferentes quantidades de massa ácida adicionada, a amostra que não a possui apresentou menor teor de umidade. Mesmo com o aumento dos valores todos estão de acordo com o descrito para biscoitos de qualidade adequada comercialmente, conforme definido em estudo anterior (GOMES *et al.*, 2019).

Tabela 6.6: Resultados das análises para a aplicação da massa ácida nos biscoitos

Amostra	Aw	Umidade (%)	Volume específico (cm ³ .g ⁻¹) ^{NS}	Dureza (N)	Fraturabilidade (N)	
MA0	0,1934±0,0034 ^d	3,80±0,18 ^b	0,89±0,04	11,13±1,15 ^b	6,25±0,73 ^c	
MA5	0,2391±0,0046 ^b	4,39±0,05 ^a	0,93±0,01	4,79±1,24 ^d	4,01±1,24 ^d	
MA10	0,2314±0,0011 ^c	4,25±0,10 ^a	0,95±0,01	7,06±0,82 ^c	6,62±0,96 ^c	
MA15	0,2461±0,0046 ^a	4,20±0,09 ^a	0,87±0,04	14,27±1,37 ^a	9,11±0,93 ^b	
MA20	0,2470±0,0035 ^a	4,07±0,07 ^a	0,94±0,07	14,62±1,43 ^a	10,88±1,15 ^a	
Amostra	L*	a*	b*	Delta E ^{NS}	pH	ATT (% em ácido láctico)
MA0	63,69±0,94 ^c	5,61±0,28 ^a	28,90±0,91 ^a	-	5,80±0,02 ^a	1,96±0,27 ^c
MA5	66,73±0,43 ^b	3,58±0,24 ^c	24,98±0,58 ^b	5,38±0,59	5,78±0,02 ^a	2,80±0,11 ^b
MA10	66,85±2,17 ^b	4,08±0,21 ^c	27,24±0,32 ^a	4,08±1,56	5,48±0,03 ^b	3,14±0,09 ^b
MA15	67,73±0,35 ^b	4,60±0,45 ^b	27,61±2,04 ^a	4,60±1,12	5,44±0,01 ^c	3,18±0,13 ^b
MA20	69,61±1,05 ^a	4,81±0,58 ^b	28,89±0,77 ^a	6,03±1,04	5,23±0,02 ^d	4,14±0,17 ^a

Média das repetições ± desvio padrão. MA0 = 0 % de massa ácida (padrão), MA5 = 5 % de massa ácida, MA10 = 10 % de massa ácida, MA15 = 15 % de massa ácida, MA20 = 20 % de massa ácida. Médias seguidas por letras minúsculas sobrescritas diferentes, na mesma coluna, diferem entre si, pelo teste de Scott Knott a 5% de probabilidade; ns – não significativo.

A fermentação natural não foi capaz de influenciar estatisticamente o volume específico. A dureza para as formulações com 5 % e 10 % de substituição foi menor do que a formulação com 0 % de substituição, menores valores de dureza são desejáveis para esse tipo de produto. Para a fraturabilidade, a formulação com 0 % e 10 % obtiveram valores estatisticamente iguais, e a formulação com 5 % obteve valor abaixo.

Avaliando esses resultados, a menor atividade de água entre as amostras com massa ácida, uma menor dureza comparada ao padrão e a fraturabilidade com valor estatisticamente igual ao padrão, foi determinada que a substituição de 10 % pela massa ácida na formulação proporciona melhor qualidade aos biscoitos.

Quanto aos parâmetros de cor, é possível observar que a adição de massa ácida foi capaz de aumentar a luminosidade do produto e não apresentou diferença significativa na variação de cor (delta E). Os maiores valores de luminosidade estão atribuídos aos menores valores de pH, pois a velocidade da reação de *Maillard* diminui em matrizes alimentares de maior acidez, pois desfavorece a protonação do grupamento amina da proteína, retardando a formação da base de Schiff (BRANDT, 2019).

O pH da massa ácida foi de $3,63 \pm 0,02$, que contribuiu para a redução do pH e aumento da acidez titulável dos biscoitos, que ocorreu devido ao desenvolvimento de bactérias lácticas, naturalmente presentes na farinha, durante o processo fermentativo que possuem como principal metabólico o ácido lático (FRANCO *et al.*, 2020). A presença dos ácidos orgânicos, promovendo a diminuição do pH são extremamente importantes para a conservação dos produtos de panificação, promovendo a maior vida de prateleira destes produtos (RINALDI *et al.*, 2017).

Na Tabela 6.7 estão descritos os resultados das análises de composição centesimal das formulações de biscoitos dos pontos otimizados, formulação controle e melhor substituição de massa ácida (MA10). Observou-se que a adição da massa ácida na segunda formulação do ponto otimizado (PO2) não alterou estatisticamente a composição centesimal. A formulação controle obteve maiores valores de carboidratos e proteínas e menores valores de fibras, este resultado deve-se às demais formulações possuírem adição de fibras alimentares (amido resistente e hidrocoloides) em substituição à farinha de arroz. Observou-se que a formulação com amido resistente possui menor valor calórico em decorrência dos maiores valores de fibras alimentares totais.

Tabela 6.7: Composição centesimal dos biscoitos dos pontos otimizados, da amostra controle e do biscoito com melhor desempenho com a aplicação da massa ácida

Composição	PO1	PO2	Controle	MA10
Umidade (%)	4,69±0,11 ^a	4,39±0,11 ^b	3,04±0,09 ^c	4,25±0,10 ^b
Carboidratos digeríveis (%)	60,46±1,15 ^b	56,14±1,00 ^c	67,14±1,97 ^a	57,89±0,36 ^c
Fibras alimentares totais (%)	10,03±1,28 ^b	15,22±1,42 ^a	7,36±0,39 ^c	14,01±0,32 ^a
<i>Amido resistente (%)</i> *	-	5,01	-	5,01
Proteínas (%)	7,29±0,07 ^b	6,37±0,07 ^c	7,80±0,49 ^a	6,44±0,07 ^c
Lipídeos (%)	14,98±0,32 ^a	15,37±0,69 ^a	13,54±0,11 ^b	14,93±0,11 ^a
Cinzas (%)	2,55±0,01 ^a	2,51±0,02 ^b	2,57±0,03 ^a	2,49±0,01 ^b
Valor calórico total (kcal)**	135,26	129,46	140,54	130,55

Média de três repetições ± desvio padrão. PO1 = primeira solução para otimização, PO2 = segunda solução para otimização, Controle = formulação contendo apenas farinha de arroz, MA10 = 10 % de massa ácida. Médias seguidas por letras minúsculas sobrescritas diferentes, na mesma linha, diferem entre si, pelo teste de Scott Knott a 5 % de probabilidade; *incluída na fração da fibra alimentar: **valor calórico total por porção (30 gramas).

Segunda a RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, para que um alimento seja considerado rico ou fonte de fibras alimentares deve possuir, no mínimo, 5 e 2,5 gramas de fibras por porção, respectivamente (BRASIL, 2012). Desta forma, a amostra PO2 pode ser considerada rica em fibras alimentares e as amostras PO1 e MA10 podem ser consideradas como fonte de fibras alimentares.

6.4 Conclusão

O biscoito cream cracker preparado com amido resistente (0,86 em níveis codificados) e goma xantana (0,14 em níveis codificados) apresentaram valores esperados para umidade, dureza e fraturabilidade, comparado à biscoitos cream cracker comerciais. A adição de amido resistente e goma xantana contribuiu para aumentar o volume específico e a presença de fibras alimentares (15,22 %) do biscoito. A aplicação da massa ácida, para uma substituição de 10 % da farinha de arroz, melhorou as propriedades físico-químicas, principalmente a dureza, e resultou em biscoitos mais ácidos. Tanto a aplicação dos hidrocoloides como da massa ácida exibiram grandes potenciais para fabricação de biscoitos sem glúten.

6.5 Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) e ao Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) pelo suporte institucional, ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico pelo auxílio financeiro (projeto Universal, #424938/2016-2) e pela bolsa de estudos de L. A. Morais (#processo 800317/2018-1), à FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pela bolsa de estudos de P. T. G. Gomes (#13100) e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (código de financiamento 001).

6.6 Referências

AACCI. **American Association of Cereal Chemists International**. Approved methods, 11th ed. St. Paul: USA, 2010.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 21st edn. Association of Official Analysis Chemists International, Gaithersburg, 2019.

ARMISÉN, R.; GAIATAS, F. Agar. In: PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. **Handbook of Hydrocolloids**, Woodhead Publishing, 2009. ed. 2, cap. 4, p. 82–107.

BERTOLINO, M. T.; BRAGA, A. **Ciência e tecnologia para a fabricação de biscoitos**. São Paulo: Livraria Varela: Revista Higiene Alimentar, 2017.

BRANDT, M. J. Industrial production of sourdoughs for the baking branch – An overview. **International Journal of Food Microbiology**, v. 302, p. 3-7, 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 de novembro de 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de diretoria colegiada – RDC nº 45, de 03 de novembro de 2010. Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 de novembro de 2010.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Advances in the formulation of gluten-free breads: Technological and nutritional aspects. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 129-136, 2011.

CLERICI, M. T. P. S.; SAMPAIO, U. M.; SCHMIELE, M. Identification and Analysis of Starch. In: CLERICI, M. T. P. S.; SCHMIELE, M. **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. United States: Elsevier/Academic Press, 2019. cap. 8, p. 298-303.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Fennema's food chemistry. **CRC Press**, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, ed. 5, 2017, ISBN 978-1-4822-4361-1.

DERRINGER, G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 4, n. 12, p. 214-219, 1980.

DI CAIRANO, M.; GALGANO, F.; TOLVE, R.; CARUSO, M. C.; CONDELLI, N. Focus on gluten free biscuits: Ingredients and issues. **Trends in Food Science & Technology**, v. 81, p. 203–212, 2018.

DICK, M.; LIMBERGER, C.; THYS, R. C. S.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S H. Mucilage and cladode flour from cactus (*Opuntia monacantha*) as alternative ingredients in gluten-free crackers. **Food Chemistry**, n. 126178, 2020.

FRANCE. Décret no 93-1074 du 13 septembre 1993 pris pour l'application de la loi du 1er août 1905 em ce qui concerne certaines catégories de pains. France, 1993.

FRANCO, W.; PÉREZ-DÍAZ, I. M.; CONNELLY, L.; DIAZ, J. Isolation of Exopolysaccharide-Producing Yeast and Lactic Acid Bacteria from Quinoa (*Chenopodium Quinoa*) Sourdough Fermentation. **Foods**, v. 9, p. 337, 2020.

GOMES, P. T. G.; MORAIS, L. A.; SILVEIRA, M. P.; SCHMIELE, M. Análise e caracterização de um padrão de identidade e qualidade para biscoito tipo cracker. *In*: Vieira, C. R.; Alves, É. E.; Pinto, M. S.; Oliveira, N. J. F.; Careli, R. T. (Org.). **III Simpósio de Engenharia de Alimentos - Interdisciplinaridade e Inovação na Engenharia de Alimentos**. 1. ed. Montes Claros: ICA/UFMG, 2019, v. 1, p. 405-414.

HABIBI, H.; KHOSRAVI-DARANI, K. Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 10, p. 130–140, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª ed. digital), 2008.

ISHIDA, P. M. G.; STEEL, C. J. Physicochemical and sensory characteristics of pan bread samples available in the Brazilian market. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 746-754, 2014.

LU, W.; NISHINARI, K.; MATSUKAWA, S.; FANG, Y. The future trends of food hydrocolloids. **Food Hydrocolloids**, n. 105713, 2020.

MAHMOOD, K.; KAMILAH, H.; SHANG, P. L.; SULAIMAN, S.; ARIFFIN, F.; ALIAS, A. K. A review: Interaction of starch/non-starch hydrocolloid blending and the recent food applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110–120, 2017.

MAIDANA, S. D.; FINCH, S.; GARRO, M.; SAVOY, G.; GÄNZLE, M.; VIGNOLO, G. Development of gluten-free breads started with chia and flaxseed sourdoughs fermented by selected lactic acid bacteria. **LWT - Food Science and Technology**, n. 109189, 2020.

MERCOSUL. Grupo Mercado Comum. MERCOSUL/GMC/RES. N° 34/10. **Regulamento técnico Mercosul sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as boas práticas de fabricação (BPF)** (Revogação da res. Gmc n° 86/96). Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/pdf/GMC_RES_2010-035_PT_ExcluidosListaAditivosBPF.pdf>

MERRIL, A. L.; WATT, B. K. **Energy value of foods: basis and derivation**. U.S. Dept. of Agriculture, Washington, 1973.

MINERVINI, F.; DE ANGELIS, M.; DI CAGNO, R.; PINTO, D.; SIRAGUSA, S.; RIZZELLO, C. G.; GOBBETTI, M. Robustness of *Lactobacillus plantarum* starters during daily propagation of wheat flour sourdough type I. **Food Microbiology**, v. 27, n. 7, p. 897-908, 2007.

NAMMAKUNA, N.; BARRINGER, S. A.; RATANATRIWONG, P. The effects of protein isolates and hydrocolloids complexes on dough rheology, physicochemical properties and qualities of gluten-free crackers. **Food Science & Nutrition**, v. 4, n. 2, p. 143–155, 2015.

NEVES, N. A. GOMES, P. T. G.; MORAIS, L. A. M.; SILVEIRA, M. P.; SCHMIELE, M. Análise sensorial de pães integrais elaborados com fermentação natural e adição de frutos do cerrado. *In*: IV jornada regional sudeste de engenharia de alimentos. Diamantina. **Anais da IV jornada regional sudeste de engenharia de alimentos**. Diamantina, Minas Gerais, UFVJM, 2019.

OLOJEDE, A. O.; SANI, A. I.; BANWO, K. Rheological, textural and nutritional properties of gluten-free sourdough made with functionally important lactic acid bacteria and yeast from Nigerian sorghum. **LWT - Food Science and Technology**, n. 108875, 2019.

ORTOLAN, F.; BRITES, L. T. G.; MONTENEGRO, F. M.; SCHMIELE, M.; STEEL, C. J.; CLERICI, M. T. P. S.; ALMEIDA, E. L.; CHANG, Y. K. Effect of extruded wheat flour and pre-gelatinized cassava starch on process and quality parameters of French-type bread elaborated from frozen dough. **Food Research International**, v. 76, n. 3, p. 402-409, 2015.

PIRES, P. S.; QUADROS, G. S. L.; GADELHA, G. G. P. Development and characterization of gluten-free bread based on vegetable flour. **Exacta**, v. 11, n. 1, p. 85-95, 2018.

RICO, D.; RONDA, F.; VILLANUEVA, M.; PEREZ MONTERO, C.; MARTIN-DIANA, A. B. Development of healthy gluten-free crackers from white and brown tef (*Eragrostis tef* Zucc.) flours. **Heliyon**, v. 5, n. 10, e02598, 2019.

RINALDI, M.; PACIULLI, M.; CALIGIANI, A.; SCAZZINA, F.; CHIAVARO, E. Sourdough fermentation and chestnut flour in gluten-free bread: A shelf-life evaluation. **Food Chemistry**, v. 224, p. 144–152, 2017.

SALEHI, F. Improvement of gluten-free bread and cake properties using natural hydrocolloids: A review. **Food Science & Nutrition**, v. 00, p. 1–12, 2019.

TIWARI, B. K.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; O'DONNELL, C. P.; CHENCHAIAH, M.; CULLEN, P. J. Effect of ozonization on the rheological and colour characteristics of hydrocolloid dispersions. **Food Research International**, v. 41, n. 10, p. 1035-1043, 2008.

VILAR, J. S.; DRUMMOND, T. M.; OLIVEIRA, P. B. B.; SILVA, M. P. L. Composição físico-química e qualidade sensorial de biscoito de coco enriquecido com amido resistente. **MAGISTRA**, v. 30, p. 296-305, 2019.

7 CONCLUSÃO GERAL

A extrusão termoplástica demonstrou ser uma potencial ferramenta para a produção de amido resistente misto (mistura de amido retrogradado, esterificado e com formação do complexo amilose-lipídeo). A dextrinização do amido normalmente é realizada através da utilização de enzimas desramificadoras o que torna o processo mais oneroso. A extrusão termoplástica foi capaz de realizar a dextrinização das cadeias de amido visualizada no aumento da solubilidade em água e na perda da cristalinidade, embora não seja feita em regiões específicas, a extrusão libera cadeias com menores graus de polimerização que a amilose dando maior mobilidade e favorecendo a formação do amido resistente retrogradado (Tipo 3).

A extrusora trabalha como um reator ao fornecer alta força cisalhante nas amostras aumentando o contato entre as mesmas e favorece as reações químicas, promovendo a esterificação entre o amido e os ácidos graxos, observado no pico característico na espectroscopia no infravermelho a 1709 cm^{-1} , formando amido resistente tipo 4.

A formação do complexo amilose-lipídeo é favorecida pelo amido dextrinizado que tende a organizar-se na conformação de α -hélice em que o interior passa a ter caráter apolar permitindo que o ácido graxo saturado ligue-se ao seu interior, surgindo assim o amido resistente tipo 5. A extrusão termoplástica obteve nesse processo a eficiência de produzir 27 % de amido resistente, com uso de 2,4 % de ácido butírico e 3,6 % de ácido esteárico, em relação ao amido de milho nativo, em base seca.

A aplicação deste amido resistente misto em produtos alimentícios é promissora. Desta forma, aplicamos o amido resistente produzido em biscoitos cream cracker sem glúten. No entanto, é necessário definir padrões de identidade e qualidade para os biscoitos. Neste sentido, 10 marcas comerciais foram avaliadas e definiu-se que os biscoitos deveriam apresentar atividade de água entre 0,15 e 0,30 e umidade inferior a 5,00 %; valores de pH entre 6,00 a 7,00, e acidez total titulável inferior a 4,00 % em ácido láctico. O volume específico deverá ser entre 2,00 e 3,00 mL/g (admitindo-se valores entre 1,50 e 2,00 mL/g para biscoitos sem glúten) e dureza entre 9,00 e 12,00 N. A cor instrumental ideal deverá apresentar os seguintes parâmetros: $(72,00 < L^* < 80,00; 2,00 < a^* < 10,00; 23,00 < b^* < 36,00; 23,00 < C^* < 40,00; 75,00 < h^* < 85,00)$; e as medidas de comprimento e largura de 5,00 a 6,00 cm e espessura entre 0,40 e 0,50 cm.

No entanto, a produção de alimentos isentos de glúten apresenta um desafio tecnológico de alta complexidade, pois a falta da rede viscoelástica proporcionada pela rede de glúten pode resultar em deficiências nas propriedades tecnológicas de biscoitos cream cracker. Além disso, os alimentos isentos de glúten possuem baixos teores de fibra alimentar. Neste sentido, a aplicação do amido resistente misto em ação conjunta com a goma xantana resultou em biscoitos cream cracker sem glúten de qualidade comparada ao de biscoitos comerciais, sendo que a melhor formulação necessitou do uso de 17,2 % de amido resistente e 0,14 % de goma xantana (em base farinha de arroz). Além disso, o uso de massa ácida em substituição de 10 % da farinha de arroz possibilitou a elaboração de biscoitos, melhorando as características de dureza e fraturabilidade.