

Raceli Sandrin

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE  
EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE  
PRODUTO À BASE DE FARINHA DE AVEIA E ARROZ**

Tese submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Alimentos  
da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Doutora em Ciência dos Alimentos

Orientador: Prof. Dra. Alcília de  
Francisco de Casas

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sandrin, Raceli

Influência dos parâmetros do processo de extrusão nas propriedades químicas e físicas de produto à base de farinha de aveia e arroz. / Raceli Sandrin ; orientadora, Alícia de Francisco de Casas, 2018.  
118 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Ciência dos Alimentos. 2. extrusão. 3. aveia. 4. farinha extrusada. I. Casas, Alícia de Francisco de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

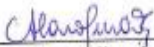
INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE  
EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE  
PRODUTO À BASE DE FARINHA DE AVEIA E ARROZ

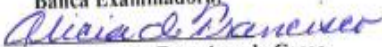
Por

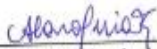
RACELI SANDRIN


Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “  
Doutora em Ciência dos Alimentos”, e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

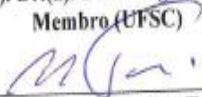
Florianópolis, 29 de agosto de 2018


  
Prof. (a). Dr. (a). Ana Carolina de Oliveira Costa  
Coordenador

Banca Examinadora:  
  
Prof.(a). Dr.(a). Alicia de Francisco de Casas,  
Orientador (UFSC)

  
Prof.(a). Dr.(a). Carlos Wanderlei Piler de Carvalho,  
Membro (EMBRAPA)  
Coord. do Programa de Pós-Graduação  
em Ciências dos Alimentos  
Portaria nº 806/GR/2016

  
Prof.(a). Dr.(a). Edna Regina Amante,  
Membro (UFSC)

  
Prof.(a). Dr.(a). Giustino Tribuzi,  
Membro (UFSC)

  
Prof.(a). Dr.(a). Elane Schwinden Prudêncio,  
Membro (UFSC)



Este trabalho é dedicado à luz dos meus  
dias: *Anna Clara...*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos que tornaram este projeto possível.  
Ao Departamento de Ciência dos Alimentos da UFSC por me aceitar como estudante de doutorado.

À minha orientadora professora Alcía de Francisco de Casas. E aos professores Thiago Caon e André Würst pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Ao LCME-UFSC pelo auxílio nas análises de microscopia.

Ao Laboratório de Tecnologia de Frutas e Hortaliças pelo auxílio nas análises de pasta.

Ao Laboratório CERES pelo auxílio no desenvolvimento das análises de fibras e amidos.

À empresa SL Cereais e Alimentos e ao Sr. Luiz Meneghel por todo suporte dado ao desenvolvimento da pesquisa.

Ao senhor Thomaz Setti, diretor da empresa SL Cereais e Alimentos, por acreditar no poder do conhecimento e por me incentivar a buscá-lo.

À minha família por acreditarem em mim.

Às minhas colegas Sandra, Bruna e Patrícia pela sempre disponibilidade em ajudar e discutir ideias.

Aos meus colegas de trabalho: Elvis, Aline, Cristiane, Talita, pelo auxílio no desenvolvimento da parte prática da pesquisa e analítica.

Ao meu namorado Leandro pelo suporte e incentivo.

À pequena Anna Clara, por ser atualmente meu maior motivo para lutar!





## RESUMO

A extrusão por meio de pressão, temperatura e cisalhamento tem a capacidade de modificar completamente as matérias-primas tornando-as produtos de alta aceitação pelo consumidor. No entanto, constitui-se em processo complexo. A operação inter-relaciona diversas variáveis que atuam no material em processamento dando diferentes características aos produtos finais. Desta forma, a melhor maneira de entender o processo é alterando variáveis e observando as suas respostas. A utilização da aveia em diferentes produtos é devido principalmente às suas características de saudabilidade, às propriedades hipocolesterolêmicas e de prevenção de doenças cardiovasculares atribuídas às  $\beta$ -glucanas. Desta forma, tem seu consumo motivado, e novos produtos à base deste cereal, tais como aqueles desenvolvidos através da tecnologia de extrusão, são bastante procurados. Contudo, a aveia apresenta alto teor de lipídios e de fibras, que dificultam o processamento por extrusão. Como forma de minimizar estes problemas, farinhas de outros cereais como arroz ou milho tem sido misturadas para melhorar o desempenho e a aceitabilidade do produto final. Assim, estudou-se o desempenho de uma farinha extrusada à base de farinha de aveia integral (60 %) e farinha de arroz refinada (40 %), com características de mingau quando preparado. Como ferramenta de estudo, foi utilizado delineamento composto central rotacional (CCR), tendo como variáveis independentes temperatura de processo e rotação da rosca (73-186 °C; 109-391 rpm). O equipamento teve a sua configuração de rosca alterada, previamente estudada, de forma que fornecesse ao material em processo as condições necessárias para a transformação da matéria-prima. Dentre as principais características buscadas para a farinha extrusada, utilizada para o preparo de mingau, podem ser incluídas a baixa densidade, a característica de “floquinhos” e o fácil preparo com a simples adição de um líquido, desta forma, com a presença de amido gelatinizado. As propriedades físicas do produto extrusado (composição química, taxa de expansão, densidade aparente, índice de absorção de água, índice de solubilidade em água, perda de óleo) foram analisadas assim como do processo (energia mecânica específica), sendo avaliadas através de gráficos de superfície de resposta. Além das propriedades de pasta, foram avaliados amido total, fibras dietéticas totais, fibras dietéticas solúveis e insolúveis,  $\beta$ -glucana e amido resistente. A estrutura foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. Acompanhamento e avaliação da estabilidade oxidativa de todos os produtos extrusados, de acordo com cada etapa da oxidação (perfil de ácidos graxos, acidez, ácidos graxos livres, peróxidos, ácido

tiobarbitúrico, índice de p-anisidina), foram realizados. Tanto a temperatura quanto a rotação da rosca afetaram as variáveis resposta em estudo, de formas diferentes. Produtos processados à maiores temperaturas e rotações (170 °C, 350 rpm) apresentaram os melhores resultados. Isso, devido principalmente à modificações reológicas ocasionadas pelo teor de lipídios e de fibras da aveia, notadamente os extrusados tiveram sua expansão reduzida, contudo, os grânulos de amido foram protegidos de maiores danos mecânicos. Foi possível observar a presença de amido gelatinizado, mas também ocorreu presença de amido não gelatinizado confirmado pela análise das propriedades de pasta. As fibras totais e solúveis tiveram seu teor aumentado e as insolúveis diminuído. O conteúdo de  $\beta$ -glucanas continuou o mesmo. Com o passar do tempo, ocorreu maior degradação oxidativa dos produtos extrusados a temperaturas superiores a 130 °C. Logo, pode-se concluir que o processamento com alto teor de aveia é possível, contudo, diversas modificações devem ser realizadas para otimizar o processo.

**Palavras-chave:** Cozimento por extrusão termoplástica. Aveia. Farinha extrusada.

## ABSTRACT

The extrusion by means of pressure, temperature and shear has the capacity to modify completely the raw materials making them products of high acceptance by the consumer. However, it is a complex process. The operation interrelates several variables that act on the material under processing giving different characteristics to the final products. In this way, the best way to understand the process is by changing variables and looking at their responses. The use of oats in different products is mainly due to their healthiness characteristics, the hypocholesterolemic properties and to prevent cardiovascular diseases attributed to  $\beta$ -glucans. In this way, its consumption is motivated, and new products based on this cereal, such as those developed through extrusion technology, are highly sought after. However, oats have a high content of lipids and fibers, which make extrusion processing difficult. As a way to minimize these problems, flours from other cereals such as rice or corn have been mixed to improve the performance and acceptability of the final product. Thus, the performance of an extruded flour based on whole oat flour (60%) and refined rice flour (40%), with porridge characteristics when prepared, was studied. As a study tool, a rotational central composite (CCR) design was used, having as independent variables process temperature and thread rotation (73-186 ° C, 109-391 rpm). The equipment had its altered thread configuration, previously studied, in order to provide the material in process with the necessary conditions for the transformation of the raw material. Among the main characteristics sought for the extruded flour, used for the preparation of porridge, can be included the low density, the characteristic of "little flakes" and the easy preparation with the simple addition of a liquid, in this way, with the presence of starch gelatinized. The physical properties of the extruded product (chemical composition, expansion rate, bulk density, water absorption index, water solubility index, oil loss) were analyzed as well as the process (specific mechanical energy) being evaluated through surface response graphs. In addition to paste properties, total starch, total dietary fibers, soluble and insoluble dietary fibers,  $\beta$ -glucan and starch resistant were evaluated. The structure was analyzed by scanning electron microscopy. Monitoring and evaluation of the oxidative stability of all the extruded products according to each step of the oxidation (profile of fatty acids, acidity, free fatty acids, peroxides, thiobarbituric acid, p-anisidine index) were performed. Both the temperature and the screw speed rotation affected the study response variables, in different ways. Products processed at higher temperatures and rotations (170 ° C, 350 rpm) showed the best results. This, due mainly

to the rheological changes caused by the content of lipids and oat fibers, notably the extrudates had their expansion reduced, however, the starch granules were protected from further mechanical damage. It was possible to observe the presence of gelatinized starch, but also the presence of ungelatinized starch confirmed by the analysis of the paste properties. The total and soluble dietary fibers had their content increased and the insolubles decreased. The content of  $\beta$ -glucans remained the same. Over time, more oxidative degradation of the extruded products occurred at temperatures above 130 ° C. Therefore, it can be concluded that the processing with high content of oats is possible, however, several modifications must be made to optimize the process.

**Keywords:** Thermoplastic extrusion cooking. Oat. Extruded flour.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 <i>Layout</i> de uma planta de extrusão destinada à produção de farinhas pré-gelatinizadas. ....	27
Figura 2.2 Desenho esquemático das etapas de processo de uma extrusora dupla rosca. ....	29
Figura 2.3 Diagrama da estrutura da cariopse da aveia. Na esquerda a cariopse com casca. E na direita, corte transversal com as partes (A) farelo, (B) endosperma amiláceo e (C) interface germe-endosperma. ..	31
Figura 2.4 (A) Grânulo de amido de aveia composto por pequenos grânulos de forma poligonal. (B) Grânulos menores de forma poligonal. ....	33
Figura 2.5 Diagrama da estrutura da cariopse do arroz. Na esquerda a casca (A). E na direita, corte transversal com as partes (B) endosperma, (C) germe. ....	36
Figura 2.6 Variações sobre o amido em função da energia mecânica específica durante o processamento por extrusão. ....	38
Figura 2.7 Variação da viscosidade com o avanço da gelatinização do amido e aumento da energia mecânica aplicada. ....	40
Figura 2.8 Variação da viscosidade com o avanço da gelatinização do amido e aumento da energia mecânica aplicada. ....	42
Figura 2.9 Esquema típico de demonstração das etapas da oxidação lipídica. ....	51
Figura 4.1 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no total de amido (TS) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	75
Figura 4.2 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética total (TDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	76
Figura 4.3 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética insolúveis (IDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	78
Figura 4.4 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética solúveis (SDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	78
Figura 4.5 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de amido resistente (RS) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	80
Figura 4.6 Análise SEM dos extrusados de aveia e arroz realizada para testes específicos: T (130 °C, 108 rpm) (A): 100 x; (B): 1.200 x; T	

(130 °C, 250 rpm) (C): 100 x e (D): 1.200 x; T (170 °C, 350 rpm) (E): 100 x, (F): 1.200 x e (G): 1.200 x. ....	81
Figura 5.1 Efeito do tempo no desenvolvimento da acidez em produtos extrusados à base de aveia e arroz.....	101
Figura 5.2 Efeito do tempo no desenvolvimento dos ácidos graxos livres em produtos extrusados à base de aveia e arroz.....	102
Figura 5.3 Efeito do tempo na concentração de peróxidos dos produtos extrusados de aveia e arroz. ....	105
Figura 5.4 Efeito do tempo na composição de anisidina em produtos extrusados de aveia e arroz. ....	107
Figura 5.5 Efeito do tempo na concentração d TBA para extrusados de aveia e arroz. ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição de ácidos graxos da aveia (% do total de ácidos graxos).....	43
Tabela 4.1 Variáveis independentes e níveis utilizados para o design composto central rotacional. ....	69
Tabela 4.2 Composição aproximada para a matéria-prima usada para extrusão (mix: 60 % farinha de aveia e 40 % farinha de arroz) e para o material extrusado. ....	73
Tabela 4.3 Análise de variância mostrando o nível de significância para os termos linear, quadrático, interações e falta de ajuste das variáveis resposta para extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	73
Tabela 5.1 Delineamento experimental para os testes de extrusão com variáveis atuais e codificadas para mix de farinhas de aveia (60 %) e arroz (40 %). ....	94
Tabela 5.2 Composição em ácidos graxos do óleo da farinha de aveia obtida de forma integral e da farinha de arroz obtida de forma refinada.....	97
Tabela 5.3 Resultados para análise de atividade de água ( $a_w$ ) encontrados para os extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (%) processados variando a temperatura e a rotação da rosca. ....	99
Tabela 5.4 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento da acidez em produtos extrusados à base de aveia e arroz. ....	101
Tabela 5.5 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de ácidos graxos livres em produtos extrusados à base de aveia e arroz.....	103
Tabela 5.6 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de peróxidos em produtos extrusados à base de aveia e arroz. ....	105
Tabela 5.7 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de anisidina em produtos extrusados à base de aveia e arroz. ....	108
Tabela 5.8 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de TBA em produtos extrusados à base de aveia e arroz. ....	109





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ER (*expansion ratio*) – taxa de expansão  
WAI (*water absorption index*) – índice de absorção de água  
WSI (*water solubility index*) – índice de solubilidade em água  
SME (*specific mechanical energy*) – energia mecânica específica  
OL (*oil loss*) – perda de óleo  
IV – viscosidade à 25 °C  
PV – maior viscosidade durante a fase de aquecimento  
PV(95) – viscosidade no final da fase de aquecimento à 95 °C  
PV(25) – viscosidade no final da fase de resfriamento à 25 °C  
TS (*total starch*) – amido total  
TDF (*total dietary fiber*) – fibras dietéticas totais  
SDF (*soluble dietary fiber*) – fibras dietéticas solúveis  
FDI (*insoluble dietary fiber*) – fibras dietéticas insolúveis  
BG (*beta-glucan*) – beta glucana  
RS (*resistant starch*) – amido resistente



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	A EXTRUSÃO .....	25
2.2	A EXTRUSORA .....	26
<b>2.2.1</b>	<b>Características gerais de uma extrusora</b> .....	<b>26</b>
2.3	AVEIA ( <i>Avena sativa</i> L.) .....	30
2.4	O PROCESSO DE EXTRUSÃO DA AVEIA .....	33
2.5	O ARROZ ( <i>Oriza sativa</i> ) .....	34
2.6	AMIDOS COMO MATÉRIA PRIMA NO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO .....	36
<b>2.6.1</b>	<b>Características tecnológicas do amido</b> .....	<b>38</b>
2.6.1.1	Gelatinização .....	38
2.6.1.2	Retrogradação .....	40
2.7	FARINHAS EXTRUSADAS .....	40
<b>2.7.1</b>	<b>Processamento convencional de produção</b> .....	<b>40</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Sistema de extrusão para a produção de alimentos pré- gelatinizados em pó</b> .....	<b>41</b>
2.8	LIPÍDIOS DA AVEIA .....	42
<b>2.8.1</b>	<b>Teor e composição dos lipídios da aveia</b> .....	<b>42</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Processamento da aveia</b> .....	<b>45</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Deterioração química de lipídios</b> .....	<b>48</b>
2.9	REFERÊNCIAS .....	52
<b>3</b>	<b>EFFECT OF EXTRUSION TEMPERATURE AND SCREW SPEED ON PROPERTIES OF OAT AND RICE FLOUR EXTRUDATES</b> .....	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>OPTIMIZATION OF EXTRUSION PROCESS PARAMETERS FOR PREPARING FIBER-RICH FLOUR</b> .....	<b>65</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	65
4.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	67
<b>4.2.1</b>	<b>Matéria-prima</b> .....	<b>67</b>

<b>4.2.2</b>	<b>Processo de extrusão.....</b>	<b>67</b>
4.2.2.1	Análise estatística .....	68
<b>4.2.3</b>	<b>Análises químicas.....</b>	<b>69</b>
4.2.3.1	Composição .....	69
4.2.3.2	Teor total de amido (TS).....	69
4.2.3.3	Fibras dietéticas totais (TDF).....	70
4.2.3.4	Fibras dietéticas solúveis (SDF) e insolúveis (IDF) .....	70
4.2.3.5	Teor de $\beta$ -glucana (BG) .....	71
4.2.3.6	Amido resistente (RS).....	71
4.2.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	72
4.3	RESULTADOS .....	72
<b>4.3.1</b>	<b>Amido total.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Fibra dietética total.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Fibras dietéticas solúveis e insolúveis.....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Amido resistente.....</b>	<b>79</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Beta-glucana .....</b>	<b>80</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>81</b>
4.4	DISCUSSÃO .....	83
4.5	CONCLUSÃO.....	86
4.6	REFERÊNCIAS.....	86
<b>5</b>	<b>ESTABILIDADE OXIDATIVA DE FARINHAS PRÉ-GELATINIZADAS DE AVEIA E ARROZ OBTIDAS POR PROCESSO DE EXTRUSÃO .....</b>	<b>91</b>
5.1	INTRODUÇÃO .....	91
5.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	93
<b>5.2.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>93</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>94</b>
5.2.2.1	Processo de extrusão.....	94
5.2.2.2	Delineamento experimental .....	94
5.2.2.3	Caracterização.....	94

5.2.2.3.1	<i>Perfil de ácidos graxos</i> .....	95
5.2.2.3.2	<i>Atividade de água (<math>a_w</math>)</i> .....	95
5.2.2.3.3	<i>Extração de lipídios para análise de oxidação</i> .....	95
5.2.2.4	Determinação de ácidos graxos residuais não oxidados .....	95
5.2.2.4.1	<i>Acidez</i> .....	95
5.2.2.4.2	<i>Ácidos graxos livres</i> .....	95
5.2.2.5	Análise de compostos primários de oxidação .....	95
5.2.2.5.1	<i>Peróxidos</i> .....	96
5.2.2.6	Análise de compostos secundários de oxidação.....	96
5.2.2.6.1	<i>Ácido tiobarbitúrico (TBA)</i> .....	96
5.2.2.6.2	<i>Índice de p-anisidina</i> .....	96
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	96
<b>5.3.1</b>	<b>Perfil de ácidos graxos</b> .....	<b>96</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Atividade de água</b> .....	<b>98</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Acidez total e ácidos graxos livres</b> .....	<b>100</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Análise dos produtos primários de oxidação</b> .....	<b>103</b>
5.3.4.1	Peróxidos.....	103
<b>5.3.5</b>	<b>Análise de produtos secundários de oxidação</b> .....	<b>105</b>
5.3.5.1	Índice de anisidina .....	106
5.3.5.2	TBA.....	108
5.4	CONCLUSÕES .....	109
5.5	REFERÊNCIAS .....	110
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>117</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A extrusão tornou-se um processo conveniente na produção de alimentos em geral devido a muitas vantagens como versatilidade, custos reduzidos, alta taxa de produção e a inexistência de efluentes (SJOVALL et al., 1997). Trata-se de um processo de cozimento contínuo pelo qual biopolímeros alimentícios e ingredientes são misturados, modificados, cozidos e formatados pela combinação de umidade, temperatura, pressão e cisalhamento mecânico (HAUCK; HUBER, 1989). A operação de cozimento por extrusão é muito complexa, pois consiste em muitas variáveis que são dependentes umas das outras e que afetam simultaneamente a modificação da matéria-prima e o produto final (VAINIONPÄÄ, 1991). Uma das aplicações da extrusão é o uso da técnica de baixo cisalhamento e alta pressão e tempo de residência na fabricação de alimentos para bebês, *snacks* para crianças ou mingaus para idosos, tradicionalmente produzidos em tambores secadores, conhecidos como *drum dryers*. A principal característica de um mingau é sua capacidade de hidratar facilmente, possuir baixa densidade, ser totalmente gelatinizado e preparado pela simples adição de água ou leite, morno ou quente, sendo facilmente consumível (KAZEMZADEH, 2001).

Diversas matérias-primas amiláceas são utilizadas na produção de extrusados. Os amidos desempenham um papel chave na extrusão de cereais onde formam a fase fundida contínua e, por conseguinte, a sua conversão tem sido extensivamente estudada (MOISIO et al., 2015). As modificações esperadas no amido dependem das condições do processo. Na produção de mingaus, a aveia apresenta-se como uma excelente opção devido às suas características multifuncionais e alto valor nutritivo que a diferencia dos demais cereais. Contudo, a sua utilização em produtos extrusados não é muito observada (GUTKOSKI; EL-DASH, 1999), enquanto a extrusão de cereais como trigo e milho tem sido estudada extensivamente (ABU-HARDAN; HILL; FARHAT, 2011). Isso se deve, principalmente, às suas características tecnológicas, como alto conteúdo lipídico (aproximadamente 7 %) e a grande quantidade de fibras totais (aproximadamente 15 %), os quais afetam tanto a reologia quanto a estabilidade do produto (MOISIO et al., 2015). A combinação de temperatura, cisalhamento e pressão, reduz a estabilidade dos lipídios do cereal, rendendo também uma maior susceptibilidade oxidativa (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011), desencadeando sérios problemas de conservação dos produtos finais. Contudo, devido à versatilidade das extrusoras, diferentes parâmetros de operação podem ser manipulados de forma que sejam atingidas as características desejadas de

um determinado produto. A configuração da rosca da extrusora pode ter um efeito drástico sobre a distribuição do perfil de temperatura e pressão, tempo de residência e o consumo de energia (ILO; SCHOENLECHNER; BERGHOFÉ, 2000). Desta forma, o presente trabalho estudou o desenvolvimento de uma farinha extrusada, com características de mingau quando preparado, à base de farinha integral de aveia e farinha refinada de arroz. O equipamento e a linha de extrusão utilizados foram previamente testados para a obtenção dos melhores produtos. Foi realizada completa caracterização do processo, do produto e estabilidade oxidativa dos mesmos. Foram trabalhadas variáveis de processo com o intuito de entender o desencadeamento das reações envolvidas, e desta forma, obter o melhor produto final com características saudáveis.

Para isso, esta tese está apresentada nos seguintes capítulos:

CAPÍTULO 1 E 2. Revisão bibliográfica.

CAPÍTULO 3. Desenvolvimento da farinha extrusada à base de farinha integral de aveia e refinada de arroz. O processo foi estudado através do delineamento estatístico utilizando as variáveis temperatura e rotação da rosca. O equipamento foi adequado para a obtenção do produto desejado. Foi realizado estudo do processo, obtenção e caracterização tecnológica dos produtos finais.

CAPÍTULO 4. O processo de extrusão foi estudado através do delineamento experimental utilizando com variáveis independentes a temperatura e rotação da rosca. Foram analisadas as variáveis resposta relativas aos componentes nutricionais dos produtos obtidos.

CAPÍTULO 5. O processo de extrusão foi estudado utilizando delineamento experimental das variáveis temperatura e rotação da rosca. Foi realizado acompanhamento da estabilidade oxidativa dos produtos obtidos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A EXTRUSÃO

A extrusão é um processo contínuo de mistura, sova e formatação (AKDOGAN, 1999). O cozimento por extrusão é muito utilizado na produção de alimentos para consumo humano, bem como para a alimentação animal (ØSTERGÅRD; BJÖRCK; VAINIONPÄÄ, 1989). Este processo é largamente utilizado na indústria de alimentos devido à sua versatilidade, alta produtividade, baixo custo, e eficiência energética (HARPER, 1981), podendo ser obtidos produtos de alta qualidade.

A extrusão é considerada um tratamento físico de alta temperatura e curto tempo (HTST – high-temperature short-time) durante o qual as farinhas ou amidos são submetidos a altas temperaturas e cisalhamento mecânico em relativamente baixos conteúdos de umidade (CAMIRE; CAMIRE; KRUMHAR, 1990). Sendo que a alta temperatura gerada durante o processo garante qualidade higiênica dos produtos finais (MOUQUET et al., 2003).

A extrusão permite a quebra dos grânulos do amido, desnaturação de proteínas, redução microbiana, ativação ou inativação enzimática e alterações de cor, cuja extensão é dependente das condições do processo (WEN; RODIS; WASSERMAN, 1990). Essas alterações dos constituintes modificam o comportamento das farinhas (HAGENIMANA; DING; FANG, 2006). O cozimento por extrusão é também responsável por alterar o grau de associação molecular entre componentes, por exemplo, o complexo amilose-lipídio que pode afetar a digestibilidade *in vitro* do amido das farinhas. Além disso, pode ser obtido um aumento no teor de amido resistente, o qual é dependente da intensidade do tratamento (HAGENIMANA; DING; FANG, 2006).

A extrusão de materiais amiláceos tornou-se popular pela possibilidade de obtenção de uma ampla gama de produtos, tais como snacks e cereais matinais (BOUZAZA; ARHALIASS; BOUVIER, 1996; FAST, 1990). Assim como, é possível produzir cereais prontos para consumo (ready to eat), alimentos para bebês em pó, croutons, flat breads, gomas de mascar, proteínas vegetais texturizadas, amidos pré-gelatinizados, alimentos para animais, produtos co-extrusados, massas e outros produtos cozidos (KAZEMZADEH, 2001) pelo controle de suas variáveis de operação. Controlando variáveis como temperatura, umidade e tempo de retenção na extrusora, os ingredientes alimentares sofrem alterações físicas e químicas importantes sendo completamente modificados. O processamento por extrusão de ingredientes pode afetar a

composição dos carboidratos, especificamente as frações de amido e fibra (DUST et al., 2004).

O processo de cozimento por extrusão é muito complexo, pois consiste em muitas variáveis que são dependentes umas das outras e que afetam simultaneamente a modificação da matéria-prima e o produto final (VAINIONPÄÄ, 1991).

Os efeitos das variáveis de extrusão sobre as propriedades dos materiais amiláceos extrusados têm sido estudados por diversos autores (COLONNA; BULEON; MERCIER, 1987; FAST, 1990; GONZÁLEZ et al., 1990; GONZÁLEZ; TORRES; DE GREEF, 1998; HARPER, 1989; MASON; HOSENEY, 1986; MERCIER; FEILLET, 1975). É importante salientar que, no cozimento por extrusão de material amiláceo, o termo "grau de cozimento" envolve a destruição de estruturas cristalinas e granulares (GONZÁLEZ; TORRES; DE GREEF, 2002; TORRES, 2005). Implicando em características como aumento na dispersibilidade do amido. Solubilidade em água, volume específico do extrusado expandido e consumo de energia mecânica estão diretamente ligadas com "grau de cozimento" (GONZÁLEZ et al., 1987; GONZÁLEZ; TORRES; DE GREEF, 2002).

Os amidos e farinhas modificadas por extrusão podem ser usadas em produtos alimentícios como espessantes e agentes de gelificação. O processamento dos amidos em rolos secadores (drum dryers) proporcionam espessamento adequado, cremoso e textura lisa para misturas secas instantâneas, como pudins, sobremesas, sopas e molhos, contudo estas características também podem ser alcançadas por tratamentos de extrusão (MASON, 2009).

## 2.2 A EXTRUSORA

A tecnologia básica da extrusão vem sendo usada na indústria por muitos anos. Extrusoras de alimentos podem ser descritas como dispositivos que podem transformar uma variedade de matérias-primas em produtos intermediários e acabados de grande aceitação entre os consumidores (KAZEMZADEH, 2001).

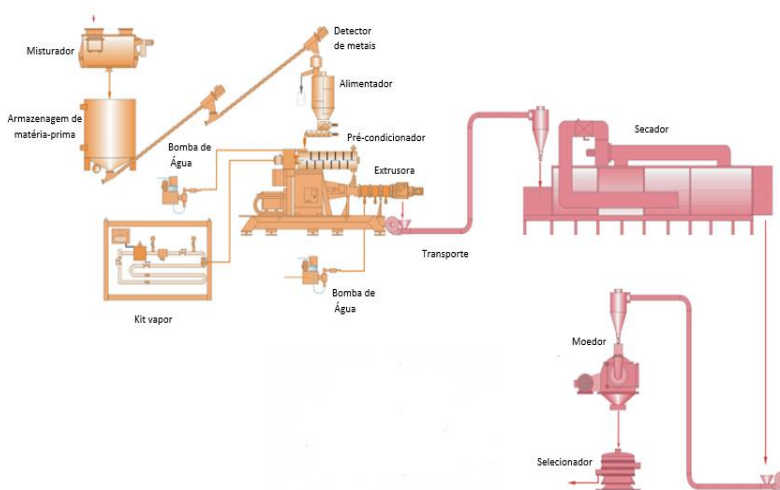
### 2.2.1 Características gerais de uma extrusora

Um layout básico das plantas de extrusão usadas para as mais diversas aplicações, com pequenas variações, apresenta o fluxograma básico: recepção de matérias-primas, armazenagem, pesagem, mistura, moagem (opcional), estocagem, pré-condicionador, extrusão, redução de tamanho, secagem, moagem (opcional), classificação de tamanho, adição

de ingredientes (aroma, corante, gordura), acondicionamento e estocagem (EL-DASH, 1982).

A Figura 2.1 apresenta um layout típico para a produção de farinhas instantâneas, sendo que com pequenas adaptações outros produtos podem ser produzidos.

Figura 2.1 *Layout* de uma planta de extrusão destinada à produção de farinhas pré-gelatinizadas.



Fonte: CLEXTRAL INC (2011).

Para a realização dos processos, os extrusores dispõem de vários equipamentos e dispositivos: mecanismos de alimentação, mistura e pré-condicionamento, mecanismo de alimentação ao cilindro do extrusora, sistema de extrusão e mecanismo de corte. Sendo que as extrusoras são compostas por dois componentes básicos: roscas rotativas dentro de um canhão que impulsionam a matéria-prima enquanto são geradas condições de pressão e cisalhamento, e uma matriz com orifícios que restringem a passagem pela qual o material é forçado (MILLER; MULVANEY, 2000).

As máquinas mais populares são extrusoras de rosca simples e dupla, dependendo do número de parafusos no canhão. O parafuso ou rosca transporta o material para frente e através de um ou mais orifícios de uma matriz que pode assumir diversas formas e tamanhos (GRAY; CHINNASWAMY, 1995). Diversos parâmetros externos como

velocidade do parafuso, a configuração da rosca, a temperatura do barril, tamanho e forma dos orifícios da matriz e o comprimento do tambor afetam as propriedades do produto final (CLEXTRAL INC, 2011).

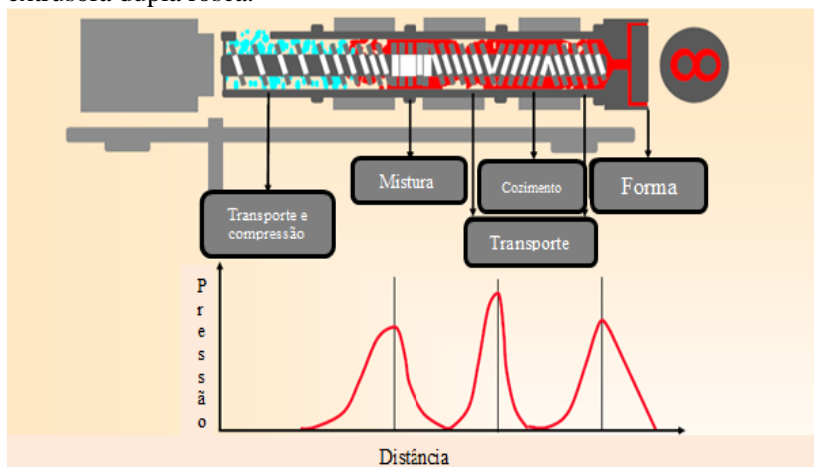
Extrusoras de roscas individuais são práticas para as operações simples, de baixo custo de extrusão. São caracterizadas por apenas uma secção de processo, secção esta, onde ocorre o aumento da pressão, sendo imediatamente antes da matriz. Dentre as limitações do processo de rosca simples podem-se citar o uso de matérias-primas restritas e com especificações exatas: tamanho das partículas e composição analítica, baixa tolerância a lipídios, baixa tolerância a variações de umidade; e a baixa flexibilidade no cozimento termomecânico: perfil da rosca, variáveis de operação e adição de energia, baixa consistência e qualidade do produto (CLEXTRAL INC, 2011).

Diferentemente de uma extrusora rosca simples, uma extrusora com rosca dupla apresenta múltiplas secções de processo em série: fusão e/ou cocção, extração de gases, bombeamento e deslocamento positivo, e isso graças às distintas restrições geradas pelo trabalho da rosca (Figura 2.2). Estas secções de trabalho se caracterizam pelos altos níveis de mistura, transferência de calor e cisalhamento (adição de energia mecânica) (CLEXTRAL INC, 2011).

Dupla rosca co-rotativa é o estilo mais versátil e caro de extrusora disponível. Ele pode funcionar com uma gama de condições, incluindo os da maioria das outras máquinas mais especializadas, dependendo do perfil da rosca e das variáveis operacionais selecionadas. Uma ação de auto-limpeza entre os parafusos que se interceptam faz ela mais eficiente na troca de calor, de modo que a condução de calor no processo de baixo cisalhamento possa ser utilizado de forma eficiente (CALDWELL et al., 2000).

A montagem do parafuso é composta por helicoides. Diferentes tipos de helicoides desempenham diferentes funções no processamento do produto. Existindo elementos básicos destinados ao transporte, trabalho ou sova, mistura ou interface. Dependendo do produto a ser produzido, diferentes roscas podem ser montadas (CLEXTRAL INC, 2011).

Figura 2.2 Desenho esquemático das etapas de processo de uma extrusora dupla rosca.



Fonte: Adaptado CLEXTRAL INC (2011).

Antes de ser extrusada a matéria-prima pode passar por um processo chamado de pré-condicionamento. Este pode ser realizado com vapor e/ou água, e está associado com cozimento por extrusão de produtos alimentícios. Os objetivos desta etapa do processo são aquecer, misturar e hidratar as partículas da matéria-prima. A eficácia do processo de pré-condicionamento pode ser medida pelo efeito na gelatinização do amido, o qual requer três elementos básicos de processo: aumento de temperatura, umidade e tempo. No pré-condicionador, as partículas do grão que contém amido são plastificadas pela adição de água e vapor antes de serem introduzidas no ambiente de cisalhamento da extrusora. Quando suficientemente plastificadas pelo pre-condicionador, as partículas são mais facilmente deformadas na extrusora, reduzindo a necessidade de energia mecânica aplicada nelas. Com a redução da energia mecânica, texturas indesejadas provocadas pelo excesso de cisalhamento podem ser eliminadas (CALDWELL et al., 2000).

Outro componente de muita importância em uma extrusora é a matriz. Matrizes de extrusão constituem o primeiro passo na formação do produto. As peças podem ser cortadas na face da matriz em seu formato final imediatamente antes da expansão ou, em pellets destinados à flocagem ou moagem do produto. Também podem ser conduzidos para fora em um fluxo contínuo para posterior formação (MILLER; MULVANEY, 2000).

Na saída da matriz, no caso de produtos que são diretamente expandidos, ocorre a expansão. Este fenômeno ocorre devido à evaporação da água instantaneamente na mudança de condições à que a massa fundida é submetida, ou seja, de alta pressão, alta temperatura e cisalhamento, para baixa pressão (pressão atmosférica) e temperatura (temperatura ambiente). Na expansão ocorre tanto a expansão longitudinal quanto a seccional ou transversal (CLEXTRAL INC, 2011).

O controle do processo de extrusão é difícil devido às fortes interações entre a massa, energia e transferência de momento, juntamente com as transformações físico-químicas complexas, que regem as propriedades do produto final. Os parâmetros do processo de extrusão primária incluem a velocidade de alimentação de matéria-prima e umidade, velocidade da rosca, temperatura do barril e parafuso e a configuração da matriz. Para a maioria das aplicações de extrusão, geralmente a pressão da matriz, temperatura da matriz, e o torque do motor (ou de corrente) são usados como parâmetros de controle do processo para monitorar a qualidade do produto indiretamente (CHESSARI; SELLAHEWA, 2001).

### 2.3 AVEIA (*Avena sativa* L.)

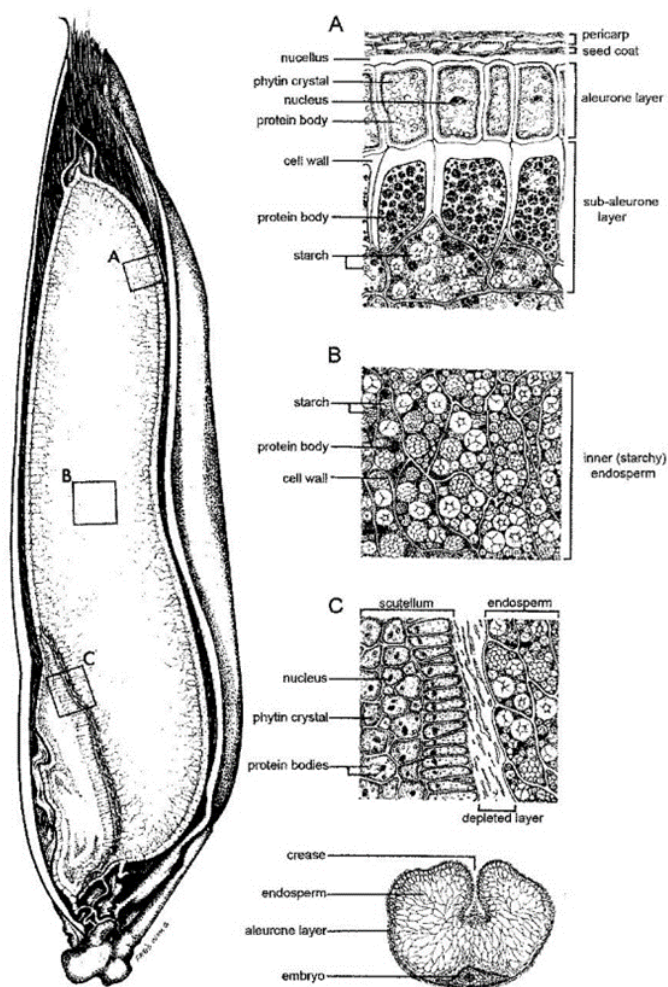
A aveia é uma gramínea que pertence à família Poaceae, da subfamília Pooideae e gênero *Avena*. As espécies de aveia mais cultivadas no mundo são *Avena sativa* e *Avena byzantina* (PETERSON; HAHN; EMMONS, 2002).

Os grãos de cereais são denominados de cariopses, ou seja, um fruto-semente, em que parte do fruto está aderido à semente. A cariopse de aveia pode ser dividida em três principais componentes: o farelo, o germe e o endosperma amiláceo (MILLER; FULCHER, 2011). A Figura 2.3 ilustra a anatomia da semente dentro da casca em corte longitudinal, sendo uma estrutura composta por quatro principais partes, dentre elas a casca que responde por cerca de 25 % do total do grão; entre 9 e 12 % é a proporção do pericarpo que é composto pelas camadas de epiderme, hipoderme, células finas, intermediárias, cruzadas e tubulares; entre 63 e 84 % é a composição percentual do endosperma, sendo o mesmo composto pelo endosperma amiláceo e camada de aleurona e 2,8 e 3,7 % de germe. O endosperma amiláceo contém grande quantidade de células amiláceas e contribui com 55 a 68,3 % do peso total da cariopse (MILLER; FULCHER, 2011).

A casca da aveia é mantida até a sua maturidade e colheita. Durante o desenvolvimento inicial, fazem parte da casca diferentes tecidos, incluindo tecidos fotossintéticos e vasculares para o transporte de

nutrientes e contribuem significativamente para a nutrição da aveia (JENNINGS; SHIBLES, 1968). Na maturidade, no entanto, a casca é seca, frágil e é isenta de significativa atividade metabólica (MILLER; FULCHER, 2011).

Figura 2.3 Diagrama da estrutura da cariopse da aveia. Na esquerda a cariopse com casca. E na direita, corte transversal com as partes (A) farelo, (B) endosperma amiláceo e (C) interface germe-endosperma.



Fonte: Miller e Fulcher (2011).

A camada mais externa da semente, isto é, o farelo da aveia, contém a maior quantidade de minerais (PETERSON et al., 1975); vitaminas (FULCHER; O'BRIEN; WONG, 1981), fitatos (FULCHER; O'BRIEN; WONG, 1981) e atividade antioxidante (PETERSON; EMMONS; HIBBS, 2001) que qualquer outra parte do grão.

A camada de aleurona não se separa claramente do endosperma da aveia como no trigo. O farelo de aveia tipicamente é composto por pericarpo, tegumento, nucelo, camada de aleurona e uma grande porção do sub-aleurona do endosperma amiláceo como é encontrado no farelo de trigo (MILLER; FULCHER, 2011).

A parede celular da camada de aleurona contém (1→3)-(1→4)-β-D-glucana, β-glucana. A parede celular do endosperma também é rica em β-glucana, fibra solúvel que tem mostrado efeitos benéficos na dieta humana (WOOD; FULCHER, 1978).

Como a camada de aleurona, o germe é uma estrutura viável com atividade metabólica, e é através do germe que se forma uma nova planta. A composição química do germe é alta em proteínas e lipídios, mas não possui amido. Contudo, o germe normalmente não atinge mais que 7 % do total de proteínas do grão. Cada corpo de proteína do germe é cercado por corpos de lipídios semelhantes às células da camada de aleurona (WHITE; FISK; GRAY, 2006). O germe conta com a menor proporção dos lipídios totais do grão. A parede celular do germe é muito mais fina do que a da camada de aleurona (DELCOUR; HOSENEY, 2010).

Como a maioria dos cereais, o componente de maior abundância na semente da aveia é o amido. Nos cereais e em outras plantas, os grânulos de amido são formados em amiloplastos. Em cereais com grânulos de amido simples (trigo, milho, centeio, cevada, e sorgo), cada amiloplasto contém um grânulo. Mas na aveia e no arroz, o amido é composto por muitos grânulos multifacetados em cada amiloplasto (DELCOUR; HOSENEY, 2010). A Figura 2.4 ilustra a forma do amido composto (A) e a formação do mesmo por grânulos menores de forma poligonal.

O amido da aveia tem algumas características especiais e únicas que o fazem diferente de outros amidos, como os grânulos pequenos (HARTUNIAN-SOWA; WHITE, 1992), alto conteúdo lipídico (HARTUNIAN-SOWA; WHITE, 1992), alta cristalinidade relativa, e cadeias curtas de amilose (WANG; WHITE, 1994). Estas propriedades fazem com que haja várias possibilidades de uso deste amido em produtos comerciais. Estudos comparando o amido da aveia com o de outros cereais mostraram que o amido de aveia tem o conteúdo de amilose similar aos amidos do trigo e do milho (HARTUNIAN-SOWA; WHITE,

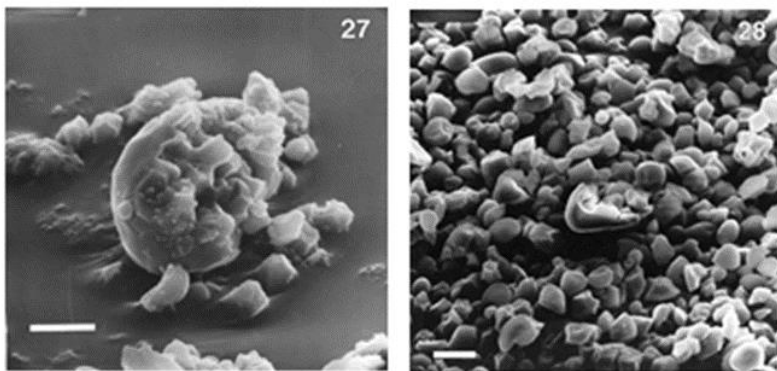


1992). O amido da aveia exibe relativa alta absorção de água em testes de panificação e baixa gelatinização a temperatura de 55 °C (MACARTHUR; D'APPOLONIA, 1979).

Mais que 90 % dos lipídios da aveia são encontrados no endosperma, a maior parte destes são lipídios neutros com pequenas quantidades de glicolipídios e fosfolipídios (YOUNGS; PÜSKÜLCÜ; SMITH, 1977). Os ácidos graxos predominantes são linoleico, seguido em menores quantidades pelo oleico e palmítico (YOUNGS; PÜSKÜLCÜ; SMITH, 1977).

As células do endosperma estão cercadas por parede celular e esta é diferente em aparência e composição química a de tecidos de outros grãos, exceto cevada. A parede celular do endosperma da aveia é rica em  $\beta$ -glucana, com pequenas quantidades de arabinoxilanas, celulose e glucomanas (MILLER; FULCHER, 1995).

Figura 2.4 (A) Grânulo de amido de aveia composto por pequenos grânulos de forma poligonal. (B) Grânulos menores de forma poligonal.



Fonte: Delcour e Hosenev (2010).

## 2.4 O PROCESSO DE EXTRUSÃO DA AVEIA

O interesse em desenvolver produtos alimentícios com ingredientes nutricionalmente funcionais tem-se mostrado um mercado potencial de alimentos que podem trazer melhorias a saúde e o bem-estar dos consumidores. Neste sentido, a aveia apresenta-se como uma alternativa, pois tem os seus benefícios de saúde já reconhecidos (WOOD et al., 2002). Contudo, o processamento em geral da aveia é diferenciado em virtude de sua estrutura anatômica e composição química (FULCHER; O'BRIEN; WONG, 1981).

A tecnologia de cozimento por extrusão tornou-se um processo popular para preparação de snacks prontos para consumo e cereais matinais utilizando matérias-primas à base de amido (COLONNA; TAYEB; MERCIER, 1989). No entanto, o impacto do processamento na funcionalidade de produtos de extrusão à base aveia não é totalmente compreendido. Além disso, não é fácil produzir alimentos palatáveis com altos níveis de fibra alimentar. Cereais matinais ricos em fibras alimentares muitas vezes não são bem expandidos, exibem uma vida tigela curta (bowl-life), e o mais importante do ponto de vista do consumidor, falta crocância (YAO et al., 2006).

O processamento por extrusão, de um cereal à base de aveia, bem expandido é difícil porque a aveia tem um alto teor de fibras, lipídios e fibra solúvel ( $\beta$ -glucana), o que leva a uma pobre capacidade de retenção de gás na massa extrusada e também inadequada entrada de energia mecânica (YAO et al., 2006).

Segundo Yao et al. (2006), os alimentos que contêm altos níveis de  $\beta$ -glucana da aveia apresentam pobres expansão e propriedades de textura, afetando as propriedades físicas e sensoriais. Karam; Grossmann e Silva (2001) utilizando farinha de aveia sem farelo para produção de snacks, em seus ensaios preliminares em extrusora monorosca, não conseguiram extrusar ou obter produtos, pois a farinha ficava compacta impedindo a rotação do parafuso. Os extrusados de aveia são densos, duros e de baixa expansão, segundo estes últimos autores.

Logo, para o desenvolvimento de produtos de aveia extrusado ainda são necessárias muitas pesquisas padronizando parâmetros de extrusão e avaliando as propriedades químicas, físicas e sensoriais (YAO et al., 2006). Além de buscar alternativas como Karam; Grossmann e Silva (2001) que conseguiram extrusar farinha de aveia sem farelo adicionando amido modificado com alto teor de amilopectina, sendo uma maneira de driblar as características adversas de uma matéria-prima de grande potencial.

## 2.5 O ARROZ (*Oriza sativa*)

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial (FAO, 2016). É uma excelente fonte de energia, devido à alta concentração de amido, fornecendo também proteínas, vitaminas e minerais, e possui baixo teor de lipídios (KENNEDY; BURLINGAME; NGUYEN, 2002).

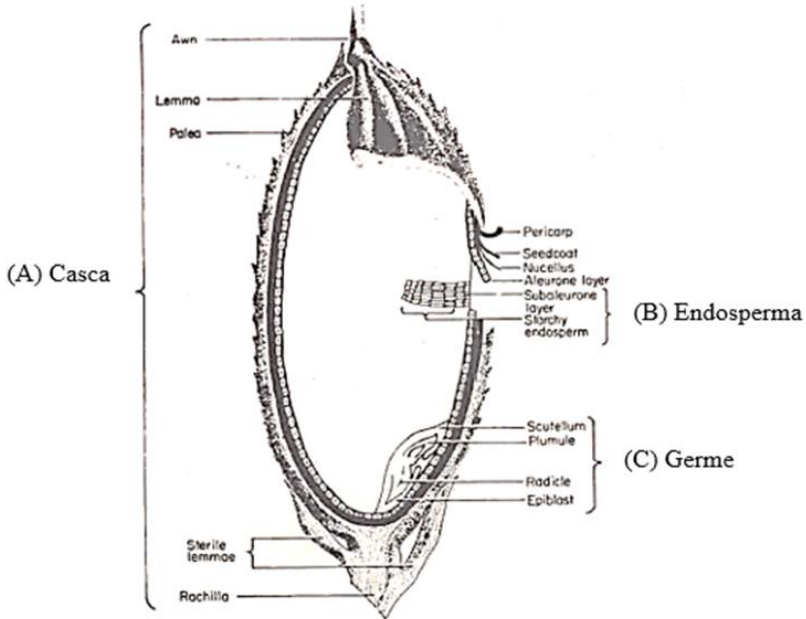
O grão de arroz consiste da cariopse e de uma camada protetora, a casca. A casca, composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, corresponde a cerca de 20 % do peso do grão.

A cariopse é formada por diferentes camadas, sendo as mais externas o pericarpo, o tegumento e a camada de aleurona, que representam 5 a 8 % da massa do arroz integral. A camada de aleurona apresenta duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos proteicos) e os corpos lipídicos. O embrião ou germe está localizado no lado ventral na base do grão, é rico em proteínas e lipídios, e representa 2 a 3 % do arroz integral. O endosperma forma a maior parte do grão (89 a 94 % do arroz integral) e consiste de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos (JULIANO; BECHTEL, 1985). Além do amido, que corresponde a aproximadamente 90 % da matéria seca do arroz polido, também estão presentes açúcares e fibras. Enquanto o endosperma é composto principalmente por amido, o farelo e o gérmen apresentam principalmente fibra, contendo pequenas quantidades de outros carboidratos (JULIANO, 1993). A Figura 2.5 ilustra a estrutura de um grão de arroz.

Através do descascamento, separando a casca da cariopse, é obtido o arroz integral. Este pode ser polido para remoção do farelo (pericarpo, tegumento, camada de aleurona e germe), que representa 8,5 a 14,8 % do arroz integral (JULIANO; BECHTEL, 1985), obtendo-se o arroz branco polido. Durante seu beneficiamento, em média, são produzidos 14 % de grãos quebrados. O valor deste subproduto representa um problema econômico para a indústria arroseira. No entanto, esse subproduto é uma fonte rica em amido (COFFMAN; JULIANO, 1987), podendo ser explorada de forma eficiente na indústria de alimentos na forma de farinha.

A farinha dos grãos de arroz quebrados, além de ter baixo custo, pode ser utilizada como ingrediente para a produção de biscoitos, cereais matinais, produtos hipoalérgicos, fórmulas infantis, alimentos com baixa caloria e fonte de amido (LUMDUBWONG; SEIB, 2000).

Figura 2.5 Diagrama da estrutura da cariopse do arroz. Na esquerda a casca (A). E na direita, corte transversal com as partes (B) endosperma, (C) germe.



Fonte: Juliano e Adama (1937).

A extrusão é um processo muito eficiente para processar amidos (LEE; RYU; LIM, 1999). Materiais amiláceos, como o arroz, quando extrusados, sofrem desordenação molecular e perda de cristalinidade em função das variáveis combinadas do processo de extrusão. Durante a extrusão a quente sua estrutura granular é rompida, dando lugar a uma massa viscosa e plástica (MERCIER et al., 1980). Logo, devido às facilidades de processamento por extrusão do arroz, este vem sendo utilizado como constituinte principal ou ingrediente em formulações na elaboração de novos produtos, prontos, semi-prontos, entre outros para o consumo humano e animal.

## 2.6 AMIDOS COMO MATÉRIA PRIMA NO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

Os amidos representam a matéria-prima mais largamente utilizada pela indústria, pois as características químicas e físicas e os aspectos

nutricionais do amido destacam-no dos demais carboidratos. Ele é a reserva alimentar predominante das plantas, fornecendo 70 a 80 % das calorias do consumo humano no mundo (BEMILLER; HUBER, 2010). O amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer, na natureza, em partículas características denominadas grânulos. Nas células vegetais os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos envolvidos por uma matriz proteica, o estroma (LAJOLO et al., 2001). Uma segunda peculiaridade é que a maioria dos grânulos de amido é composta de uma mistura de dois polímeros: um polissacarídeo linear, chamado amilose, e um polissacarídeo ramificado, chamado amilopectina. O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas moléculas, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991).

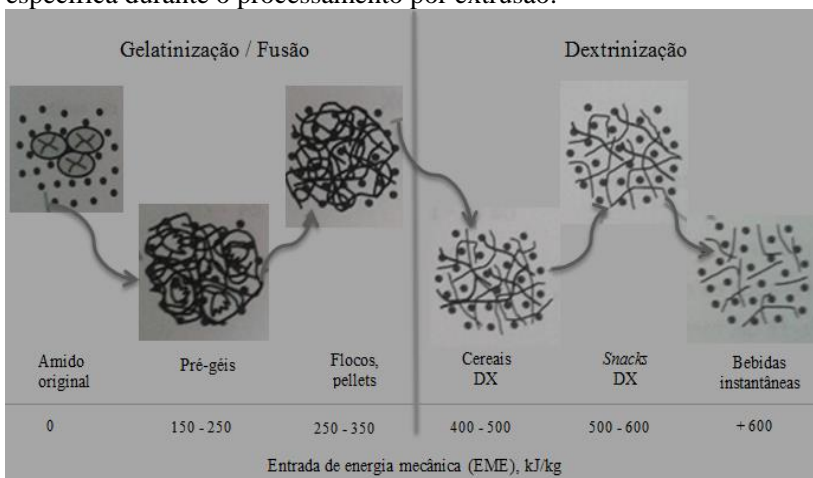
A amilose é um biopolímero essencialmente linear, formado de unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosose, ou seja, moléculas de glicose ligadas por ligações glicosídicas na posição  $\alpha$ -1,4 de baixa massa molecular. A maioria das fontes de amido contém cerca de 25 % (m/m) de amilose (BEMILLER; HUBER, 2010). A amilose apresenta massa molecular de  $1,5 \times 10^5 - 10^6$  e tamanho médio da cadeia de aproximadamente  $10^3$  unidades de glicose.

A amilopectina é uma molécula altamente ramificada e de alta massa molecular. Ela é formada por cadeias de resíduos de  $\alpha$ -D-glicopiranosose ligadas em  $\alpha$ (1-4) e com 5 a 6 % das ligações  $\alpha$ (1-6) nos pontos de ramificações (BULÉON et al., 1998; FRENCH, 1984). A massa molecular de  $10^7$  até possivelmente,  $5 \times 10^8$  faz com que a amilopectina esteja entre as maiores, se não a maior, das moléculas encontradas na natureza. A amilopectina está presente em todos os amidos. Ela constitui mais ou menos 75 % da maioria dos amidos comuns (BEMILLER; HUBER, 2010).

Na extrusão, de acordo com Lai e Kokini (1991), amidos ricos em amilopectina expandem mais do que amidos ricos em amilose. Por apresentar cadeias mais curtas e ramificadas do que a amilose, a amilopectina apresenta menor habilidade para se reorganizar após o processo de gelatinização, formando uma matriz menos viscosa. Já a amilose, por apresentar cadeias longas e lineares, é capaz de formar facilmente novas interações após gelatinização e, logo, uma matriz mais viscosa. A baixa dureza e a facilidade com que o extrusado expandido preparado com amido de baixo teor de amilose quebra estão associadas à presença de poros e à ausência de interações fortes entre amilose-amilose e amilose-amilopectina após a gelatinização do amido, que deixou a matriz pouco viscosa e com paredes de bolha pouco espessas.

As principais particularidades do cozimento de farinhas em extrusão são a conversão dos polímeros de amido devido à entrada de energia térmica e/ou mecânica e a mobilidade das macromoléculas de amido assistidas pela água, induzidas pela temperatura e cisalhamento. Diferentes produtos requerem diferentes tratamentos em extrusão para adquirir as características desejadas. A Figura 2.6 ilustra diferentes modificações ocasionadas no amido por diferentes variações da aplicação da extrusão.

Figura 2.6 Variações sobre o amido em função da energia mecânica específica durante o processamento por extrusão.



Fonte: Adaptado de Clextal INC (2011).

## 2.6.1 Características tecnológicas do amido

### 2.6.1.1 Gelatinização

Os grânulos de amido não danificados são insolúveis em água fria, mas podem absorver água de modo reversível, incham ligeiramente (10 a 20 %) devido à difusão da água nas regiões amorfas e então retornam ao seu tamanho original ao secar (BEMILLER; HUBER, 2010). Porém, quando aquecidos em água, os grânulos de amido passam por um processo chamado gelatinização, os grânulos incham irreversivelmente e ocorre a perda da organização estrutural (perda da birrefringência), com fusão dos cristais (DENARDIN; SILVA, 2009). O termo gelatinização é utilizado para descrever a expansão e hidratação dos grânulos de amido quando estes são aquecidos na presença de água (BEMILLER, 1997).

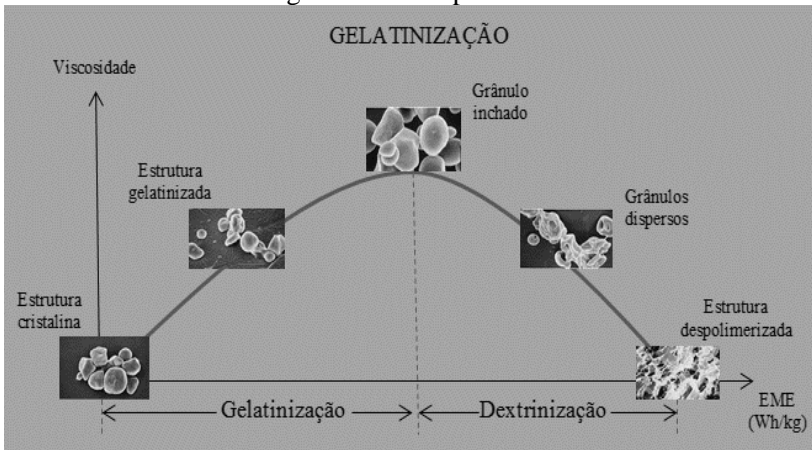
A gelatinização e a formação da pasta ocorrem devido ao aquecimento contínuo dos grânulos de amido, em excesso de água, provocando a quebra das ligações de hidrogênio, que mantém o arranjo molecular dentro do grânulo do amido resultando em inchamento (BEMILLER; HUBER, 2010). À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando em alteração substancial das propriedades reológicas do sistema (DENARDIN; SILVA, 2009). E, enfim, a ruptura total dos grânulos, principalmente com a aplicação de forças de cisalhamento. Estes fenômenos resultam na formação de uma pasta de amido. O inchamento e a ruptura do grânulo produzem uma goma viscosa (a pasta), constituída de uma fase contínua de amilose solubilizada e/ou moléculas de amilopectina, e uma fase descontínua de grânulos remanescentes (BEMILLER; HUBER, 2010).

O amido gelatinizado seja parcial ou totalmente, forma uma pasta. À medida que esta pasta esfria, forma-se o gel de amido. Por definição, o gel é um sistema líquido que apresenta propriedades de um sólido. Nele, uma pequena quantidade de sólidos aprisiona uma grande quantidade de água. O gel de amido pode ser visualizado como sendo formado por cadeias de amido entremeadas por camadas de água e ligadas a elas por ligações de hidrogênio (CARVALHO, 2009).

O cisalhamento à que uma matéria-prima amilácea é submetida tem significativo impacto. A combinação de temperatura e cisalhamento pode afetar drasticamente a gelatinização do amido e a viscosidade da pasta. Os amidos nativos, os quais normalmente são susceptíveis à ruptura granular e colapso da viscosidade, são mais vulneráveis quando submetidos a cisalhamento durante o processo de gelatinização (THOMAS; ATWELL, 1999). A Figura 2.7 ilustra o desenvolvimento da viscosidade de acordo com o avanço do processo de gelatinização e o aumento da energia mecânica aplicada.

Em geral, diversos ingredientes podem interagir com os grânulos de amido ou competir com os mesmos pela água, e desta forma ter impacto negativo na viscosidade. Por exemplo, lipídios têm a tendência de interagir com os grânulos de amido e impedir a completa hidratação, resultando no desenvolvimento de baixa viscosidade. Açúcar e outros sólidos limitam a gelatinização devido à competição pela água. Outros ingredientes, como proteínas e sais, podem também alterar a performance do amido e devem ser considerados quando novos produtos são formulados (THOMAS; ATWELL, 1999).

Figura 2.7 Variação da viscosidade com o avanço da gelatinização do amido e aumento da energia mecânica aplicada.



Fonte: Adaptado de Clextral INC (2011).

### 2.6.1.2 Retrogradação

Retrogradação é o termo dado às transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento de pastas de amido gelatinizado, processo que envolve a cristalização das cadeias de amido (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007; SANDERSON, 1981). Com o resfriamento do gel, as cadeias de amido perdem energia e as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, proporcionando firmeza ao gel e aumento da sua opacidade, formando microcristais, como consequência da progressiva associação das moléculas em partículas maiores (AMANTE, 1986; HOSENEY, 1986). Logo a viscosidade da pasta aumenta, convertendo-se em um sistema viscoelástico turvo ou em concentrações de amido suficientemente altas (>6 % p/p) em um gel elástico opaco (LAJOLO; MENEZES, 2006), em que às vezes, ocorre precipitação de cristais insolúveis de amido levando à separação de fases. A forte interação das cadeias entre si promove a saída da água do sistema, sendo essa expulsão chamada de sinérese (DENARDIN; SILVA, 2009).

## 2.7 FARINHAS EXTRUSADAS

### 2.7.1 Processamento convencional de produção

O processo de pré-gelatinização tradicional para produção de farinhas extrusadas que serão utilizadas para o preparo de mingaus é a



secagem em rolos. Este tipo de produção exige a hidratação completa da farinha finamente moída, seguida pela secagem em tambores onde o amido é gelatinizado, proporcionando ao produto de formato semelhante a flocos. Baixa densidade e flocos facilmente reidratáveis caracterizam tais produtos. O produto final é misturado com edulcorantes e ingredientes como vitaminas e minerais com objetivo de fortificá-lo (KAZEMZADEH, 2001).

Contudo, o principal inconveniente do processamento por secagem em rolos ou drum dryers é a energia necessária para moer, hidratar e secar o produto acabado. O processo requer que a suspensão de amido seja hidratada a cerca de 75 a 85 % antes da gelatinização no secador de tambor. A mesma quantidade de água deve ser removida durante a secagem, devendo atingir 5 a 7 % de umidade final. Também, os secadores de rolos ocupam uma grande área, são difíceis de higienizar e ineficazes em sua transferência de calor. Além disso, eles geralmente apresentam baixa taxa de produção de 350 a 450 kg/h. No entanto, a principal vantagem é que este processo assegura que os grânulos de amido não sejam danificados durante o processamento de aquecimento e de gelatinização, resultando, assim, em uma maior viscosidade para o produto final (KAZEMZADEH, 2001).

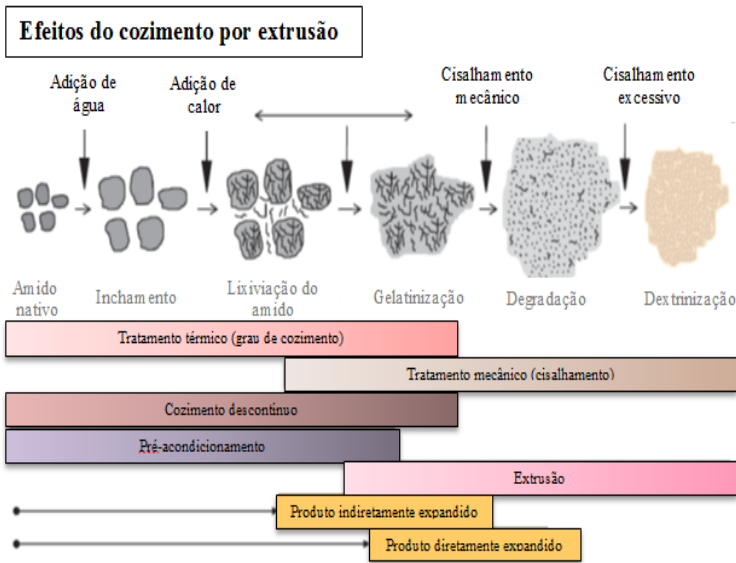
### **2.7.2 Sistema de extrusão para a produção de alimentos pré-gelatinizados em pó**

A extrusão é um processo alternativo utilizado para a produção de mingaus. Do ponto de vista nutricional, a extrusão termoplástica permite a inativação de certos fatores antinutricionais como inibidor de tripsina, aumentando assim a digestibilidade das proteínas. A alta temperatura gerada durante o processamento assegura a qualidade adequada para o produto, e como resultado geral a gelatinização do amido, levando assim a uma farinha instantânea (MOUQUET et al., 2003).

Contudo, a adequação do processo é de extrema importância para a obtenção de produtos característicos. A extrusão do amido sob condições severas, leva a produtos com a viscosidade final reduzida devido ao excesso de cisalhamento ou quebra dos grânulos (KAZEMZADEH, 2001). Se os grânulos de amido e os glóbulos de proteína não forem bem hidratados não serão suficientemente elásticos para resistir à taxa de cisalhamento durante a extrusão, desta forma, a energia convectiva irá causar grandes danos nos grânulos de amido e glóbulos de proteínas resultando em produtos que são rapidamente solúveis em água, sem textura e com gosto metálico para os materiais à base de proteínas. Amido danificado que é danificado mecanicamente é

resultado de um sistema de moagem ou extrusão pobres, estes não apresentam birrefringência. Os produtos finais irão apresentar características de lenta absorção de água, grudentos na boca e curta vida de tigela (bowl-life) (KAZEMZADEH, 2001). A Figura 2.8 ilustra as etapas de transformação do amido dentro de uma extrusora de acordo com as características de processo impressas sobre o mesmo.

Figura 2.8 Variação da viscosidade com o avanço da gelatinização do amido e aumento da energia mecânica aplicada



Fonte: Adaptado Clextal (2011).

## 2.8 LIPÍDIOS DA AVEIA

### 2.8.1 Teor e composição dos lipídios da aveia

Comparado com outros cereais, é sabido que aveia contém a maior quantidade de lipídios. Muitas das propriedades tecnológicas deste cereal, como as propriedades de pasta, comportamento na moagem, extrusão ou panificação, podem ser atribuídas ao seu alto conteúdo lipídico. Além da fibra solúvel  $\beta$ -glucana, conhecida como o maior componente promotor de saúde da aveia, nutricionalmente ainda são atrativos os ácidos graxos

e esteróis dos lipídios que aumentam ainda mais a imagem de saudabilidade deste cereal. No entanto, o seu alto conteúdo lipídico pode ter efeitos adversos na qualidade sensorial dos produtos à base de aveia.

De acordo com Brown e Craddock (1972), 90 % das variedades de aveia contêm entre 3 e 9 % de lipídios. Os lipídios estão presentes nos grãos de aveia como corpos oleosos em bicamadas lipídicas (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). O eixo embrionário contêm apenas 7,2 % dos lipídios totais da aveia quando comparado com os 84,7 % da fração de farelo-endosperma (PRICE; PARSONS, 1979). Da mesma forma, Banaś et al. (2007) relataram que até 90 % dos lipídios da aveia estão presentes no endosperma. Os corpos oleosos encontram-se concentrados tanto na camada de aleurona quanto no endosperma amiláceo.

Os três ácidos graxos mais abundantes na aveia são: palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), perfazendo 90 a 95 % do total dos ácidos graxos da aveia. Também apresentam importância o ácido esteárico (C18:0) e linolênico (C18:3) com conteúdo de 2 a 5 % (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A Tabela 2.1 ilustra a composição completa dos ácidos graxos da aveia.

Tabela 2.1 Composição de ácidos graxos da aveia (% do total de ácidos graxos).

Ácidos graxos saturados	Ácidos graxos monoinsaturados			Ácidos graxos poliinsaturados		
	C16:0	C18:0	C18:1	C20:1	C18:2	C18:3
<b>C14:0</b>						
<b>0,5 – 4,9</b>	15 – 26	1,6 – 3,9	26 – 41	-	31 – 41	1,7 – 3,7

Fonte: Adaptado de Lehtinen e Kaukovirta-Norja (2011).

De acordo com Lehtinen e Kaukovirta-Norja (2011), dos lipídios da aveia, em torno de 50 a 85 % são acilgliceróis neutros, sendo a maioria composta por triacilgliceróis. Mono e diacilgliceróis perfazem uma concentração inferior a 10 %. Dentre os lipídios polares, fosfo- e glicolipídios constituem de 20 a 40 % do total. Os fosfolipídios mais abundantes são a lecitina, fosfatidilcolina com dois grupos acil, e a lisofosfatidilcolina, com um grupo acil. Também fazem parte dos lipídios da aveia, os esteróis. O esteroil mais abundante é o  $\beta$ -sitosterol, com 50 a 80 % dos esteróis do cereal, seguido pelo  $\Delta^5$ -avenasterol, campesterol e estigmasterol. A Tabela 2.2 ilustra a composição dos lipídios da aveia divididos por grupos.

As composições de lipídios e outros constituintes variam de acordo com a variedade da aveia, local onde foi cultivada, intempéries, entre outras.

Os lipídios podem estar associados com o amido do cereal de forma superficial ou interna. Na superfície tem uma grande influência nas propriedades do amido do cereal, como na estocagem, viscosidade e gelatinização dos amidos (MORRISON, 1978). A composição dos lipídios superficiais dos amidos é similar a de outras partes do grão, consistindo principalmente de triacilgliceróis, fosfolipídios e glicolipídios, com uma menor concentração de diacilgliceróis e ácidos graxos livres. Os lipídios internos ao grânulo de amido, alguns referidos como “verdadeiros lipídios do amido”, são principalmente lipídios monacil, a maioria deles lisofosfolipídios, e ácidos graxos livres presentes com complexos de inclusão com amilose. Alguns dos lipídios internos são firmemente ligados em espaços entre as moléculas de amilose e amilopectina (MORRISON, 1978).

Entre os cereais, aveia é o que possui atividade da lipase excepcionalmente elevada em grãos nativos (HUTCHINSON; MARTIN; MORAN, 1951; O’CONNOR; PERRY; HARWOOD, 1992). A alta atividade lipolítica, juntamente com o elevado teor lipídico, faz da estabilidade dos lipídios da aveia e da prevenção da formação de *off-flavor* grandes desafios para a indústria de aveia (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). Para evitar a formação de sabor amargo em produtos de aveia, a lipase, lipoxigenase, e lipoperoxidase são geralmente inativadas em produtos de aveia comerciais. Se este tratamento não for suficientemente eficaz, a lipase da aveia pode hidrolisar os lipídios endógenos durante o armazenamento e provocar a deterioração por libertação de ácidos graxos livres (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A maior parte da lipase está localizada nas partes exteriores do grão e é geralmente recuperado na fração do farelo (HUTCHINSON; MARTIN; MORAN, 1951).

Cerca de 80 % dos ácidos graxos da aveia são insaturados, entre eles oleico, linoleico, linolênico e ácidos eicosenóico que podem sofrer diferentes reações de oxidação ou isomerização. Os ácidos graxos poliinsaturados, principalmente ácidos linoleico e linolênico, são relativamente fáceis de oxidar (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A interação das atividades de lipase, lipoxigenase e lipoperoxidação levam à formação de um sabor amargo na aveia devido à elevada atividade enzimática (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011).

A extensão da oxidação de lipídios é caracterizada por parâmetros tais como a quantidade de ácidos graxos insaturados que permanecem intactos e a presença de produtos de oxidação, tais como hidroperóxidos de ácidos graxos e aldeídos voláteis. Durante a armazenagem de produtos de aveia, a concentração destes aldeídos voláteis pode aumentar de 2 a 100 vezes, resultado em odores de tinta ou papelão associados com os produtos da rancidez (LEHTINEN et al., 2003).

### **2.8.2 Processamento da aveia**

O desenvolvimento do aroma específico para produtos de aveia exige intervenção de um tratamento térmico adequado, sem o qual os produtos de aveia têm “sabor de verde”, cru e levemente amargo (KLENSPORF; JELEN', 2008). O sabor da aveia é formado principalmente durante o processamento: os compostos voláteis que aparecem após a flocagem são uma complexa mistura de compostos precursores e dependentes da temperatura (SIDES et al., 2001). O aroma dos flocos de aveia é diferente do aroma de aveia crua, sendo que a combinação de variados compostos lhes dá um odor típico de nozes (nuts). Entre sabores dominantes identificados em flocos de aveia estão: florais, gramíneo, aveia cozida (mingau), nozes torradas, cânfora e frutas secas (KLENSPORF; JELEN', 2005).

Mesmo a aveia tendo grande reconhecimento de seus benefícios, seu uso é limitado devido a uma tendência em ficar rançosa e formar sabores amargos (HEINIÖ et al., 2001). O desenvolvimento da rancidez, que é considerada uma consequência das reações deteriorantes de lipídios é causada por compostos voláteis tais como aldeídos, cetonas e álcoois ou por quantidades elevadas de ácidos graxos livres ou compostos fenólicos (MOLTEBERG et al., 1996; ZHOU et al., 2000). Hexanal é um dos compostos voláteis mais abundantes na aveia, sendo continuamente formado a partir da degradação de ácido oleico e ácido linoleico (KLENSPORF; JELEN', 2005). Contudo, o acúmulo deste composto é apenas parcial no produto, pois ele pode evaporar ou ser convertido em compostos não voláteis (HEINIÖ et al., 2002).

O tratamento térmico, que é considerado uma medida importante para o desenvolvimento do sabor de aveia, inativa simultaneamente as enzimas lipolíticas (MOLTEBERG et al., 1996). As lipases são significativamente mais ativas na aveia do que em outros cereais como o trigo ou cevada (O'CONNOR; PERRY; HARWOOD, 1992). A atividade lipolítica elevada pode causar a libertação rápida de ácidos graxos livres, que podem ser oxidados e aumentar a rancificação (MOLTEBERG et al., 1996). A enzima lipase, presente na aveia, está localizada quase

inteiramente na camada de aleurona. A ação da lipase nos lipídios da aveia se dá principalmente no glicerol e nos ácidos graxos oleico, linoleico e palmítico, os quais são hidrolisados em glicerol e ácidos graxos livres (KENT, 1964).

Um método típico de processamento térmico da aveia é a estabilização por vapor. Esta inativa a maior parte das enzimas, sendo seguida de tostagem (kilm-drying), que contribui principalmente para o desenvolvimento do sabor (KLENSPORF; JELEŇ, 2008). A escolha do procedimento afeta especialmente a intensidade do processo e influencia a qualidade dos produtos de aveia. Excesso de temperatura pode levar a aveia a desenvolver o ranço oxidativo (HUTCHINSON; MARTIN; MORAN, 1951), enquanto que um sub-processamento poderia deixar a atividade enzimática residual (KLENSPORF; JELEŇ, 2008). A formação de sabor em alimentos tratados termicamente é frequentemente associada com a reação de Maillard, e interações entre a reação de Maillard e os produtos de degradação de lipídios (BRUECHERT; HUANG, 1988).

Aveia, a qual é percebida como um cereal saboroso e com uma imagem positiva relacionada à saúde representa uma matriz muito complexa, onde além de proteínas, carboidratos e lipídios, existem compostos voláteis presentes (HEINIÖ et al., 2002). Os voláteis isolados a partir de aveia constituem uma mistura de 3-metil-1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, hexanal, 1-octen-3-ol, 3,5-octadienone e nonanal. Além disso, outros componentes foram detectados em aveia crua, sendo o mais notável para o sabor a 3-metilbutanal, 2,4-decadienal e benzaldeído, que geram sabores de erva daninha e grama (KLENSPORF; JELEŇ, 2005).

O alto teor de lipídios em produtos de aveia pode causar deteriorações graves que afetam as suas propriedades sensoriais. Além disso, uma perda do valor nutritivo e mesmo a citotoxicidade pode ser associada com uma extensa degradação dos lipídios (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A extensão da hidrólise lipídica pode ser testada seguindo a formação de ácidos graxos livres. O teor de ácidos graxos livres deve ser menor do que a 5-10 % dos lipídios para produtos de qualidade. Diferentes etapas do processamento podem aumentar ou diminuir a susceptibilidade de lipídios de aveia para estes processos de deterioração.

A etapa de descascamento da aveia pode causar quebras dos grãos. Grãos fissurados podem ser considerados um risco para a promoção da degradação indesejada de lipídios, especialmente se associada com elevado teor de umidade. Isto ocorre, pois as enzimas são colocadas em

contato com os lipídios do grão, desta forma desencadeando a oxidação hidrolítica.

A inativação da lipase e outras enzimas de deterioração pelo calor (vapor) resulta da interação do conteúdo de umidade, temperatura, tempo de aquecimento e transferência de calor. Os parâmetros não podem ser independentemente controlados. Há mais de 60 anos, (HUTCHINSON; MARTIN; MORAN, 1951) identificaria condições satisfatórias de umidade e temperatura para inativar 97-98 % da atividade da lipase em uma hora, sendo que estas podem variar de 120 °C a 6 % de umidade a 64 °C a 20 % de umidade.

Fracionamento dos grãos de aveia em farelo e amido resulta em uma distribuição desigual de lipídios para estas frações (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A fração do farelo possui mais elevado teor de lipídios do que outras frações.

A extrusão da aveia também tem a capacidade de inativar eficazmente a atividade lipolítica da lipase (LEHTINEN et al., 2003). Contudo, a extrusão reduz a estabilidade dos lipídios da aveia, rendendo mais susceptibilidade à oxidação. A este respeito, tudo indica que a temperatura durante a extrusão parece ser crucial para a estabilidade do produto. Temperaturas de processo abaixo de 120 °C resultam em produtos com menor rancidez oxidativa (GUTKOSKI; EL-DASH, 1998, 1999). Ainda não existe uma explicação do porquê a estabilidade de produtos de aveia decresce quando são tratados a altas temperaturas (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011).

A formação de sabor amargo e a presença de enzimas lipolíticas endógenas em aveia tem forte correlação. Sendo por isso, a inativação das enzimas lipolíticas o objetivo primário de todos os produtos de aveia destinados ao consumo humano. Por outro lado, a formação de um sabor rancificado durante o armazenamento de produtos de aveia está fortemente relacionada com a oxidação de ácidos graxos insaturados (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A formação do sabor de ranço, por sua vez, parece ser fortemente dependente da história de processamento do produto. Flocos de aveia produzidos com cuidado podem chegar a atingir um ano de validade sob condições adequadas de armazenamento. No entanto, os produtos extensivamente tratados termicamente revelam uma vida útil consideravelmente mais curta e tem uma tendência para formar o odor de tinta durante a armazenagem. Esta tendência parece ser dependente da intensidade do tratamento térmico (GUTKOSKI; EL-DASH, 1998, 1999; LEHTINEN et al., 2003). A fração de lipídios polares apresentam maior sensibilidade à oxidação não

enzimática de produtos de aveia tratada termicamente (LEHTINEN et al., 2003).

A atividade antioxidante da aveia consiste de diversos grupos, que podem ser sucintamente divididos em antioxidantes lipofílicos e outros compostos, principalmente compostos fenólicos.

Os principais tocóis de aveia integral e do óleo de aveia são  $\alpha$ -tocotrienol (43 %) e  $\alpha$ -tocoferóis (18 %). Além destes,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, e  $\delta$ -tocoferol e tocotrienóis têm sido detectados em várias quantidades (1,4-9,1 %) em óleo de aveia (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). Os tocotrienóis estão localizados principalmente no endosperma do grão de aveia, que contém a maior parte dos lipídios de aveia, ao passo que os tocoferóis estão concentrados no germe (PETERSON, 1995). Bryngelsson, Dimberg e Kamal-Eldin (2002) mostraram em seus estudos que tocóis da aveia eram estáveis durante o processamento. O processo com vapor e a flocagem não influenciam as quantidades de tocoferóis, causando apenas perdas moderadas em tocotrienóis. Além disso, autoclavagem pode aumentar a quantidade dos tocoferóis e tocotrienóis, provavelmente como resultado da liberação a partir da estrutura de aveia.

Outros antioxidantes importantes da aveia incluem ácido fítico, ácidos fenólicos, e avenantramidas (PETERSON; EMMONS; HIBBS, 2001). Os antioxidantes fenólicos podem desempenhar um papel importante na proteção de lipídios da aveia (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011).

### **2.8.3 Deterioração química de lipídios**

A oxidação dos constituintes lipídicos de um alimento é uma reação importante que limita a sua vida útil. As alterações na qualidade dos alimentos podem ser percebidas pelas mudanças nas características sensoriais, no valor nutricional e pela produção de compostos potencialmente tóxicos (MARIUTTI; BRAGAGNOLO, 2009).

Os processos oxidativos abrangem a oxidação enzimática, fotooxidação e autooxidação. A oxidação via enzimática ocorre pela ação das lipoxigenases (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). A fotooxidação ocorre pela radiação ultravioleta na presença de fotossensibilizadores como clorofila, mioglobina e riboflavida (SOARES et al., 2012). E, a autooxidação representa o principal mecanismo de oxidação de lipídios em alimentos, ocorrendo em três etapas: iniciação, propagação e terminação, que levam à formação de radicais livres (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os principais problemas decorrentes da oxidação lipídica são as alterações sensoriais, envolvendo o desenvolvimento de aromas desagradáveis (rancidez) (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004), o



que irá tornar o alimento impróprio para o consumo. A rancidez hidrolíticas e a rancidez oxidativas (autooxidação) representam grandes problemas técnicos para a indústria de alimentos (OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2006). Sendo que estes dependem de fatores do próprio alimento como teor de água, presença de pró-oxidantes, condições de processamento e armazenamento, exposição a atmosfera gasosa e à luz.

Os ácidos graxos livres causam problemas aos alimentos, pois produzem odores indesejados e reduzem a estabilidade oxidativa (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

Quando a liberação de ácidos graxos livres, a partir de um esqueleto de glicerol, resulta no desenvolvimento de sabor desagradável; por exemplo: ácidos graxos voláteis de baixa massa molecular que geram aromas desagradáveis, ou ácidos graxos de cadeia longa que geram sabor de sabão, ocorre o que se chama de rancidez hidrolítica (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

Os ácidos graxos livres podem ser liberados a partir de triacilgliceróis por enzimas chamadas lipases. Durante o processamento e armazenamento de tecidos biológicos usados com matéria-prima para alimentos, estruturas celulares e mecanismos de controle bioquímico podem ser destruídos e as lipases podem tornar-se ativas, por exemplo, pode haver contato com substratos lipídicos (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

O processamento industrial inativa as enzimas presentes na aveia através de tratamento hidrotérmico (DEANE; COMMERS, 1986), sendo a combinação de tempo, temperatura e umidade importante para garantir a eficácia do tratamento. O monitoramento da eficiência do tratamento é feito através da determinação das atividades enzimáticas residuais como a tirosinase e peroxidase (WEBSTER, 1986).

Oxidação lipídica é o termo geral utilizado para descrever uma sequência complexa de alterações químicas resultantes da interação de lipídios com oxigênio. A rancidez oxidativa ocorre em lipídios contendo ácidos graxos insaturados, que podem sofrer oxidação formando aldeídos, cetonas, ácidos, álcoois e hidrocarbonetos (SOARES et al., 2012).

Os triacilgliceróis e os fosfolipídeos tem pouca volatilidade e, portanto, não contribuem de forma direta para o aroma dos alimentos. Durante reações de oxidação de lipídios, os ácidos graxos esterificados em triacilgliceróis e fosfolipídeos decompõem-se, formando moléculas pequenas e voláteis que produzem os aromas indesejados conhecidos como rancidez oxidativa (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

Extrusão de material de aveia é eficiente na inativação da atividade lipolítica. Contudo, reduz a estabilidade dos lipídios da aveia, lhe rendendo maior susceptibilidade à oxidação. Com este respeito, a temperatura durante a extrusão parece ser crucial para a estabilidade do produto, sendo que o processo a temperaturas abaixo de 120 °C apresentam baixa rancidez oxidativa (GUTKOSKI; EL-DASH, 1998).

A peça central das reações de oxidação lipídicas são as espécies moleculares conhecidas como radicais livres. Os radicais livres são moléculas ou átomos que apresentam elétrons não pareados (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

A cinética da oxidação de lipídios nos alimentos costuma apresentar uma fase *lag* seguida pelo aumento exponencial da taxa de oxidação. A extensão da fase *lag* é muito importante para processadores de alimentos, já que esse é o período em que a rancidez não é detectada e a qualidade do alimento é elevada. Uma vez que a fase exponencial é alcançada, a oxidação de lipídios e o desenvolvimento de aromas indesejáveis ocorrem com rapidez (MCCLEMENTS; DECKER, 2010). Uma consequência do aumento acentuado na concentração de componentes de *off-flavour* após o término do período de indução, é que a taxa de deterioração dos alimentos é relativamente insensível com relação ao conteúdo exato de gordura dos alimentos.

No decurso da sequência reacional da autooxidação, classicamente é possível distinguir nas três etapas de evolução oxidativa:

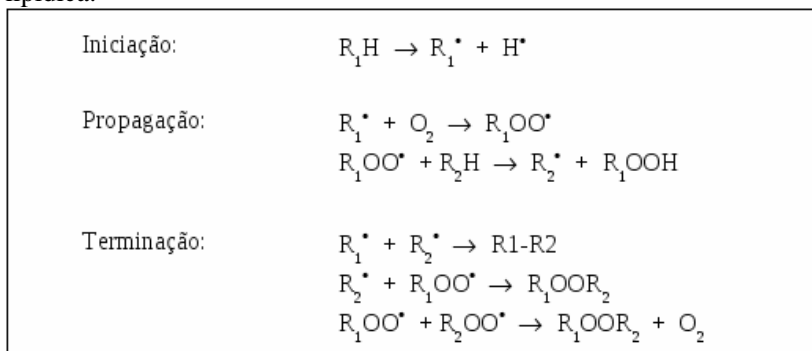
1. Desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio, lipídio insaturado) (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999);

2. Aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999);

3. Aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis), cuja natureza e proporção dependem de diversos parâmetros (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

A via de oxidação de ácidos graxos pode ser descrita por três etapas gerais: iniciação, propagação e terminação, apresentadas na Figura 2.9.

Figura 2.9 Esquema típico de demonstração das etapas da oxidação lipídica.



Fonte: Melo e Guerra (2002)

Na etapa de iniciação onde os radicais lipídicos são formados a partir de moléculas lipídicas. A separação de um átomo de hidrogênio por espécies reativas, como um radical hidroxila, pode conduzir à inicialização da oxidação lipídica. Essa etapa descreve a abstração do hidrogênio de um ácido graxo para a formação de um radical ácido graxo conhecido com radical alquil ( $R\bullet$ ). Uma vez que o radical alquil é formado, o radical livre é estabilizado pela deslocalização sobre a ligação dupla, resultando em deslocamento da ligação dupla e, no caso de ácidos graxos poli-insaturados, a partir da formação de ligações duplas conjugadas (MCCLEMENTS; DECKER, 2010). A inicialização secundária, por clivagem de hidroperóxidos, é uma reação de relativa baixa energia e é, normalmente, a principal reação de inicialização em óleos comestíveis. Esta reação é normalmente catalisada por íons metálicos.

A primeira etapa da propagação envolve a adição de oxigênio ao radical alquil. A combinação de radicais alquil com um dos radicais do oxigênio triplete resulta na formação de uma ligação covalente. O outro radical permanece livre. O radical resultante é conhecido como radical peroxil ( $ROO\bullet$ ). A energia elevada dos radicais peroxil permite que eles promovam a abstração de hidrogênio de outra molécula. Como a ligação covalente carbono-hidrogênio de ácidos graxos insaturados é fraca, essas substâncias são suscetíveis ao ataque de radicais peroxil. A adição de hidrogênio ao radical peroxil resulta na formação de um hidroperóxido de ácido graxo ( $ROOH$ ) e na formação de novos radicais alquil em outros ácidos graxos. Portanto, a reação é propagada de um ácido para outro (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

Essa reação descreve a combinação de dois radicais para a formação de espécies não radicais. Na presença de oxigênio, o radical livre predominante é o radical peroxil, uma vez que o oxigênio será adicionado aos radicais alquil em taxas de difusão limitadas. Logo, sob condições atmosféricas, as reações de terminação podem ocorrer entre radicais peroxil e alcooxil (MCCLEMENTS; DECKER, 2010). Os radicais alcoxi formados pela decomposição de hidroperóxidos podem decompor-se para liberar hidrocarbonetos voláteis, alcoóis ou aldeídos que não são mais ligados a estrutura glicerol quando o ácido graxo está presente como um glicerídeo. Também pode ocorrer a formação de álcoois não-voláteis e cetonas. Os aldeídos voláteis são particularmente importantes como contribuintes para o aroma dos óleos oxidados, e o hexanal é comumente monitorado para avaliar a formação de produtos secundários da oxidação durante a oxidação lipídica. O hexanal normalmente é formado em quantidades relativamente grandes durante a oxidação de lipídios, através de 13-hidroperóxidos, embora não seja um dos aldeídos aos quais o paladar é mais sensível.

## 2.9 REFERÊNCIAS

ABU-HARDAN, M.; HILL, S. E.; FARHAT, I. Starch conversion and expansion behaviour of wheat starch cooked with either; palm, soybean or sunflower oils in a co-rotating intermeshing twin-screw extruder. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 268–274, fev. 2011.

AKDOĞAN, H. High moisture food extrusion. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 34, p. 195–207, 1999.

AMANTE, E. R. **Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Maninot esculenta*, Crantz) e de batata-doce (*Ipomoea batatas*)**. Universidade Federal de Viçosa, 1986.

BANAŚ, A. et al. Lipids in grain tissues of oat (*Avena sativa*): differences in content, time of deposition, and fatty acid composition. **Journal of Experimental Botany**, v. 58, n. 10, p. 2463–2470, jul. 2007.

BEMILLER, J. N. Starch Modification: Challenges and Prospects. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 4, p. 127–131, 1997.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.;

PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (Eds.). **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª ed. Artmed, 2010.

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

BOUZAZA, D.; ARHALIASS, A.; BOUVIER, J. M. Die design and dough expansion in low moisture extrusion cooking processes. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 2, p. 139–152, 1996.

BROWN, C. M.; CRADDOCK, J. C. Oil content and groat weight of entries in the world oat collection. **Crop Science Abstract**, v. 12, n. 4, p. 514–515, 1972.

BRUECHERT, L. J.; et al. Contribution of Lipids to Volatiles Generation in Extruded Corn-Based Model Systems. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 5, 1988.

BRYNGELSSON, S.; DIMBERG, L. H.; KAMAL-ELDIN, A. Effects of commercial processing on levels of antioxidants in oats (*Avena sativa* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 1890–6, 27 mar. 2002.

BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, ago. 1998.

CALDWELL, E. et al. Unit operations and equipment – I. Blending and cooking. In: FAST, R. B.; CALDWELL, E. F. (Eds.). **Breakfast Cereals – And how they are made**. 2. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, 2000. p. 55–132.

CAMIRE, M. E.; CAMIRE, A.; KRUMHAR, K. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, v. 29(1), p. 35–57, 1990.

CARVALHO, C. W. P. Avaliação das características físico-químicas de produtos extrudados. In: ALIMENTOS, E. – A. DE (Ed.). **Curso de processo de extrusão de alimentos: aspectos tecnológicos para o desenvolvimento e produção de alimentos para consumo humano e animal**. Rio de Janeiro. p. 52–78.

CHESSARI, C. J.; SELLAHEWA, J. N. Effective process control. In: GUY, R. (Ed.). **Extrusion cooking – Technologies and application**. 1. ed. Boca Raton USA: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2001. p. 84–107.

CLEXTRAL INC. **Curso practico de extrusion de alimentos – transforme sus materias primas en productos extruídos de alto valor añadido**. USA: 2011.

COFFMAN, W. R.; JULIANO, B. O. Rice. In: OLSON, R. A.; FREY, K. J. (Eds.). **Nutritional Quality of Cereal Grains: Genetic and Agronomic Improvement**. Madison: American Society of Agronomy, 1987. p. 101–131.

COLONNA, P.; BULEON, A.; MERCIER, C. Physically modified starch. In: GALLIARD, T. (Ed.). **Starch: Properties and Potential**. 1. ed. Chischester: John Wiley & Sons, 1987.

COLONNA, P.; TAYEB, J.; MERCIER, C. **Extrusion Cooking of Starch and Starchy Products**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemists, 1989.

DEANE, D.; COMMERS, E. Oat cleaning and processing general steps. In: WEBSTER, F. H. (Ed.). **Oats Chemistry and Technology**. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 1986. p. 372–412.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades Antioxidantes De Compostos Fenólicos. **Visão Acadêmica, Curitiba**, v. 5, n. 1, p. 33–40, 2004.

DELCOUR, J.; HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Technology**. 3. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 2010.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DUST, J. M. et al. Extrusion conditions affect chemical composition and in vitro digestion of select food ingredients. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 2989–2996, 2004.

EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of

cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y.; MUNCH, L. (Eds.). **Cereal a Renewable Resource: Theory and Practice**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemists, 1982. p. 165–21.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION). **World Agriculture: Towards 2015/2030**. Roma.

FAST, R. B. Manufacturing technology of ready to eat cereals. In: FAST, R. B.; CALDWELL, F. E. (Eds.). **Breakfast Cereals and How they are made**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemist Inc., 1990. p. 15– 42.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHAL, E. F. (Eds.). **Starch: Chemistry and Technology**. 2. ed. London: Academic Press, 1984. p. 183–247.

FULCHER, G.; O'BRIEN, T. P.; WONG, S. I. Microchemical detection of niacin, aromatic amine, and phytin reserves in cereal bran. **Cereal Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 130–135, 1981.

GONZÁLEZ-SOTO, R. A. et al. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. **Food Research International**, v. 40, n. 2, p. 304–310, 2007.

GONZÁLEZ, R. J. et al. Efectos de algunas variables de extrusión sobre la harina de maíz. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 37, p. 578–591, 1987.

GONZÁLEZ, R. J. et al. Extrusión-Cocción de harina de maíz: modelo para la viscosidad y su aplicación en las ecuaciones de flujo. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 347–355, 1990.

GONZÁLEZ, R. J.; TORRES, R. L.; DE GREEF, D. M. Comportamiento a la cocción de variedades de arroz y maíz utilizando el amilógrafo y dos diseños de extrusores. **Información Tecnológica**, v. 5, n. 9, p. 35–43, 1998.

GONZÁLEZ, R. J.; TORRES, R. L.; DE GREEF, D. M. Extrusión-cocción de cereales. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 36, n. 2, p. 104–115, 2002.

GRAY, D. R.; CHINNASWAMY, R. Role of extrusion in food processing. In: A.G., G. (Ed.). **Food Processing**. Elsevier, 1995. p. 241–268.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. A. Effects of moisture and extrusion temperatures on the oxidative stability of milling oat products with granularity below 532  $\mu\text{m}$ . **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 41, n. 4, p. 401–408, ago. 1998.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. A. Effect of extrusion process variables on physical and chemical properties of extruded oat products. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 54, n. 4, p. 315–325, 1999.

HAGENIMANA, A.; DING, X.; FANG, T. Evaluation of rice flour modified by extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 38–46, 2006.

HARPER, J. M. Food extruders and their applications. In: MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J. M. (Eds.). **Extrusion Cooking**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemists, 1989. p. 1–15.

HARTUNIAN-SOWA, S. M.; WHITE, P. J. Characterization of starch isolated from oat groats with different amounts of lipid. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 5, p. 521–527, 1992.

HAUCK, B. W.; HUBER, G. R. Single screw vs twin screw extrusion. **Cereal Foods Word**, v. 34, p. 930–939, 1989.

HEINIÖ, R.-L. et al. Effect of drying treatment conditions on sensory profile of germinated oat. **Cereal Chemistry Journal**, v. 78, n. 6, p. 707–714, nov. 2001.

HEINIÖ, R. L. et al. Differences between sensory profiles and development of rancidity during long-term storage of native and processed oat. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 367–375, 2002.

HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Technology**. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 1986.

HUTCHINSON, J. B.; MARTIN, H. F.; MORAN, T. Location and destruction of lipase in oats. **Nature**, v. 167, n. 4254, p. 758–9, 12 maio 1951.



ILO, S.; SCHOENLECHNER, R.; BERGHOFÉ, E. Role of lipids in the extrusion cooking processes. **Grasas y Aceites**, v. 51, n. 1–2, p. 97–110, 2000.

JENNINGS, V. M.; SHIBLES, R. M. Genotypic differences in photosynthetic contributions of plant parts to grain yield in oats. **Crop Science**, v. 8, n. 2, p. 173–175, 1968.

JULIANO, B. O. **Rice in human nutrition**. Disponível em: <<http://www.fao.org>>.

JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: AACC International, Inc., 1985. p. 17–57.

KARAM, L. B.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Misturas de farinha de aveia e amido de milho com alto teor de amilopectina para produção de “snacks”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 158–163, 2001.

KAZEMZADEH, M. Baby foods. In: GUY, R. (Ed.). **Extrusion cooking – Technologies and application**. 1<sup>a</sup> ed. Boca Raton, USA.: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2001. p. 182–199.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, N. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v. 51, p. 33–42, 2002.

KENT, N. L. Oats. In: **Technology of Cereals. An introduction for students of food science and agriculture**. Pergamon. p. 53–77.

KLENSPORF, D.; JELEN', H. H. Analysis of volatile aldehydes in oat flakes by SPME-GC/MS. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 14, n. 4, p. 389–395, 2005.

KLENSPORF, D.; JELEN', H. H. Effect of heat treatment on the flavor of oat flakes. **Journal of Cereal Science**, v. 48, n. 3, p. 656–661, nov. 2008.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion. (A review). **Biotechnology Progress**, v. 7, n. 3, p. 251–266, maio 1991.

LAJOLO, F. M. et al. **Fibra dietética em Iberoamérica: Tecnologia y Salud**. São Paulo: Varela, 2001.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carboidratos en Alimentos Regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

LEE, E. Y.; RYU, G.-H.; LIM, S.-T. Effects of processing parameters on physical properties of corn starch extrudates expanded using supercritical CO<sub>2</sub> injection. **Cereal Chemistry Journal**, v. 76, n. 1, p. 63–69, jan. 1999.

LEHTINEN, P. et al. Effect of heat treatment on lipid stability in processed oats. **Journal of Cereal Science**, v. 37, n. 2, p. 215–221, mar. 2003.

LEHTINEN, P.; KAUKOVIRTA-NORJA, A. Oat lipids, enzymes, and quality. In: WEBSTER, F. H.; WOOD, P. J. (Eds.). **Oats: Chemistry and Technology**. 2. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 2011. p. 143–156.

LUMDUBWONG, N.; SEIB, P. A. Rice starch isolation by alkaline protease digestion of wet-milled rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 31, n. 1, p. 63–74, jan. 2000.

MACARTHUR, L. A.; D'APPOLONIA, B. L. Comparison of Oat and Wheat Carbohydrates. I. Sugars. **Cereal Chemistry**, v. 56, p. 455, 1979.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. Florianópolis: UFSC, 2007.

MARIUTTI, L. R. B.; BRAGAGNOLO, N. A oxidação lipídica em carne de frango e o impacto da adição de sálvia (*Salvia officinalis*, L.) e de alho (*Allium sativum*, L.) como antioxidantes naturais. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, n. 1, p. 1–11, 2009.

MASON, W. R. Starch use in foods. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Eds.). **Starch. Chemistry and Technology**. New York, USA: Academic Press, 2009. p. 745–795.

MASON, W. R.; HOSENEY, R. C. Factors affecting the viscosity of

extrusion-cooked wheat starch. **Cereal Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 436–441, 1986.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipídios. In: DAMODARSN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (Eds.). **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 131–178.

MELO, E. A.; GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Boletim da SBCTA**, v. 36, n. 1, p. 1–11, 2002.

MERCIER, C. et al. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. **Cereal Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 4–9, 1980.

MERCIER, C.; FEILLET, P. Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. **Cereal Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 283–297, 1975.

MILLER, R. C.; MULVANEY, S. J. Chapter 6: Unit Operations and Equipment. IV. Extrusion and Extruders. In: **Breakfast Cereals and How They Are Made**. St. Paul, Minnesota, U.S.A.: AACC International, Inc., 2000. p. 215–277.

MILLER, S. S.; FULCHER, R. G. Oat endosperm cell walls: II. Hot-water solubilization and enzymatic digestion of the wall. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 428–432, 1995.

MILLER, S. S.; FULCHER, R. G. Microstructure and chemistry of the oat kernel. In: WEBSTER, F. H.; WOOD, P. J. (Eds.). **Oats Chemistry and Technology**. 2. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 2011. p. 77.

MOISIO, T. et al. Reorganisation of starch, proteins and lipids in extrusion of oats. **Journal of Cereal Science**, v. 64, p. 48–55, 2015.

MOLTEBERG, E. L. et al. Sensory and chemical studies of lipid oxidation in raw and heat-treated oat flours. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 5, p. 579–587, 1996.

MORRISON, W. R. Cereal lipids. In: **Advances in Cereal Science and Technology**. 2. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 1978. p.

221–348.

MOUQUET, C. et al. Ability of a “very low-cost extruder” to produce instant infant flours at a small scale in Vietnam. **Food Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 249–255, 2003.

O’CONNOR, J.; PERRY, H. J.; HARWOOD, J. L. A comparison of lipase activity in various cereal grains. **Journal of Cereal Science**, v. 16, n. 2, p. 153–163, set. 1992.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593–599, jun. 2006.

ØSTERGÅRD, K.; BJÖRCK, I.; VAINIONPÄÄ, J. Effects of extrusion cooking on starch and dietary fibre in barley. **Food Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 215–227, 1989.

PETERSON, D. M. et al. Elemental composition of oat groats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 9–13, jan. 1975.

PETERSON, D. M. Oat tocopherols: concentration and stability in oat products and distribution within the kernel. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 21–24, 1995.

PETERSON, D. M.; EMMONS, C. L.; HIBBS, A. H. Phenolic antioxidants and antioxidant activity in pearling fractions of oat groats. **Journal of Cereal Science**, v. 33, n. 1, p. 97–103, 2001.

PETERSON, D. M.; HAHN, M. J.; EMMONS, C. L. Oat avenanthramides exhibit antioxidant activities in vitro. **Food Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 473–478, 2002.

PRICE, P. B.; PARSONS, J. Distribution of lipids in embryonic axis, bran-endosperm, and hull fractions of hullless barley and hullless oat grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, p. 813–815, 1979.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, jul. 2006.

SANDERSON, G. R. Olyosaccharides in foods (thickeners, stabilizers,

gelling agents, emulsifiers). **Food Technology**, v. 7, n. 83, p. 50–57, 1981.

SIDES, A. et al. Changes in the volatile profile of oats induced by processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2125–2130, maio 2001.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94–103, 1999.

SJOVALL, O. et al. Analysis of volatiles formed during oxidation of extruded oats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 4452–4455, 1997.

SOARES, D. J. et al. Processos oxidativos na fração lipídica de alimentos. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 30, n. 2, 31 dez. 2012.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota, USA: Eagan Press, 1999.

TORRES, R. L. **Estudio de las Características Fisicoquímicas de diferentes Genotipos (Cultivares) de Maíz y el Comportamiento durante la Extrusión Termoplástica**. Universidad Nacional del Litoral, 2005.

VAINIONPÄÄ, J. Modelling of extrusion cooking of cereals using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 1, p. 1–26, 1991.

WANG, L. Z.; WHITE, P. J. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 3, p. 263–268, 1994.

WEBSTER, F. H. Oat utilization: past, present and future. In: WEBSTER, F. H. (Ed.). **Oat Chemistry and Technology**. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 1986. p. 413–426.

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

WHITE, D. A.; FISK, I. D.; GRAY, D. A. Characterisation of oat (*Avena sativa* L.) oil bodies and intrinsically associated E-vitimers. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 2, p. 244–249, mar. 2006.

WOOD, P. J.; FULCHER, R. G. Interaction of some dyes with cereal  $\beta$ -D-glucans. **Cereal Chemistry**, v. 55, p. 952–966, 1978.

YAO, N. et al. Physical and sensory characteristics of extruded products made from two oat lines with different B-glucan concentrations. **Cereal Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 692–699, 2006.

YOUNGS, V. L.; PÜSKÜLCÜ, M.; SMITH, R. R. Oat lipids. 1. Composition and distribution of lipid components in two oat cultivars. **Cereal Chemistry**, v. 54, p. 803–812, 1977.

ZHOU, M. et al. Contribution of volatiles to the flavour of oatmeal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 2, p. 247–254, 15 jan. 2000.

### **3 EFFECT OF EXTRUSION TEMPERATURE AND SCREW SPEED ON PROPERTIES OF OAT AND RICE FLOUR EXTRUDATES**

Raceli Sandrin<sup>1\*</sup>, Thiago Caon<sup>2</sup>, André Wüst Zibetti<sup>3</sup>, Alicia de Francisco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Sciences;

<sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Sciences;

<sup>3</sup>Department of Informatics and Statistics;

Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina

Artigo publicado na revista Journal of the Science of Food and Agriculture e pode ser encontrado no seguinte link:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jsfa.8855>





## 4 OPTIMIZATION OF EXTRUSION PROCESS PARAMETERS FOR PREPARING FIBER-RICH FLOUR

Raceli Sandrin<sup>1\*</sup>, Sandra Milena Vasquez Mejía<sup>1</sup>, Thiago Caon<sup>2</sup>, Alicia de Francisco<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Department of Food Sciences;

<sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Sciences;

Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina

### ABSTRACT

Although the extrusion cooking technique has been prioritized to process pregelatinized flours due to advantages in terms of cost, time and energy consumption; loss of food nutritional properties may be observed depending on processing conditions. In this study, the effect of temperature and screw speed on the nutritional properties of the extrudates was evaluated by using a response surface methodology. The total, soluble, insoluble dietary fiber, beta-glucan, resistant starch and total starch contents were evaluated through enzymatic assays. The processing parameters affected the content of all constituents of the flour mixture, except for beta-glucan. The total starch content, insoluble dietary fiber and resistant starch were significantly decreased with increasing temperature and screw speed (until 13, 12 and 97 %, respectively). The extrusion parameters had a positive effect on total dietary fiber content (increased this parameter up to 29 %) when compared to the raw material, i.e. oat and rice blend, causing changes from the insoluble to soluble dietary fibers. In the electron microscopic analysis, the structure of all extrudates showed to be homogeneous and compact with irregular surfaces.

Keywords: extrusion; dietary fibers; resistant starch;  $\beta$ -glucan; oat flour.

### 4.1 INTRODUÇÃO

Os cereais desempenham um papel importante entre os alimentos saudáveis, especialmente quando são consumidos de forma integral. Entre os grãos integrais, as propriedades de saúde da aveia foram reconhecidas, o que levou a Food and Drug Administration a aprovar o uso de fibras solúveis ( $\beta$ -glucana) da aveia para reduzir o colesterol sanguíneo de baixa densidade e prevenir doenças coronárias (FDA, 1997). Múltiplas alegações de saúde ligando a ingestão de fibras

dietéticas (DF) com risco reduzido de doenças cardiovasculares e diabetes tipo II também foram aprovadas (ANDERSON et al., 2009). Além do papel das DF na redução dos níveis de glicose e colesterol, o interesse emergente no amido resistente como ingrediente funcional têm sido observado devido aos benefícios à saúde na obesidade, diabetes, doenças cardiovasculares e câncer de cólon (FUENTES-ZARAGOZA et al., 2010).

O principal desafio da indústria de alimentos é certamente preservar ou melhorar a composição de nutrientes durante a etapa de produção, onde diferentes técnicas ou parâmetros de processamento devem ser comparados. Para cereais, por exemplo, a técnica de cozimento por extrusão tem sido considerada como uma ferramenta útil, particularmente para a produção de snacks e cereais matinais. Nesta técnica, o material é cozido por uma combinação de calor, cisalhamento e pressão. O equipamento oferece muitas vantagens básicas de projeto que permitem minimizar o tempo, a energia e os custos, ao mesmo tempo em que introduz uma versatilidade e flexibilidade não disponíveis anteriormente. Em materiais ricos em amido, a extrusão induz modificações físicas e químicas dos grânulos, que impactam nas propriedades de textura e reologia e aumentam sua digestibilidade (CHEFTEL, 1986).

As condições de processamento também podem afetar as propriedades físico-químicas das fibras alimentares (por exemplo, nível de hidratação) e melhorar sua funcionalidade. Matrizes de biopolímeros apresentando alto teor de fibra dietética são caracterizadas por baixa capacidade de retenção de gás durante o cozimento por extrusão. Níveis elevados de lipídios e proteínas acentuam o problema, limitando a aplicação como ingrediente alimentar. O efeito lubrificante dos lipídios reduz a energia mecânica específica e a temperatura de fusão, o que por sua vez, diminui a expansão do extrusado (SU; KONG, 2007). Como resultado, os produtos de aveia extrusados tendem a apresentar uma textura dura e têm pequena aceitação do consumidor. Por este motivo, outros constituintes tem sido combinados com aveia para melhorar as características de processabilidade. Liu et al. (2000), por exemplo, consideraram a farinha de milho como agente de expansão para preparar um snack expandido apresentando propriedades sensoriais aceitáveis. Em nosso estudo, a farinha de arroz foi selecionada como agente de expansão. O arroz apresenta atributos únicos, como facilidade de digestão, cor branca, sabor suave, não alergênico, boa processabilidade e baixo teor de lipídios (KADAN; BRYANT; MILLER, 2008), o que o torna atraente para a fabricação de novos produtos. Os parâmetros de extrusão foram

otimizados usando a metodologia de superfície de resposta (RSM). Avaliou-se o efeito das condições de extrusão (temperatura e velocidade da rosca) sobre o teor de amido total, fibras alimentares totais, fibras alimentares solúveis e insolúveis,  $\beta$ -glucana e amido resistente.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 Matéria-prima

As farinhas de aveia integral e arroz refinado, de variedades comerciais dos grãos, foram adquiridas de uma indústria de cereais (PR/Brasil). Eles foram moídos usando um moinho de martelo (MCD 950, 45 100 cv, Moinhos Vieira, Brazil) e a distribuição da granulometria das partículas foi avaliada. Na peneira com tela de 0,50 mm, restaram 10 % das partículas de farinha, telas entre 0,25 e 0,50 mm de abertura, 15 % das partículas foram encontradas e as demais dimensões foram inferiores a 0,25 mm. A farinha de aveia foi tratada termicamente antes da moagem para garantir a inativação enzimática da amostra (95 °C e umidade de 20 %). As farinhas foram armazenadas em *big bags* à temperatura ambiente até serem utilizadas. Uma combinação das farinhas foi usada para melhorar o valor nutricional e processabilidade do produto. A mistura foi preparada usando farinhas de aveia integral e de arroz branca (60/40, p/p) em misturador industrial (lote = 400 kg, 20 min, 1500 rpm). Esta amostra foram compostas de 11,38, 13,95, 3,72 e 69,80 g/100 g de umidade, proteína, gordura e carboidrato, respectivamente (foram realizadas análises após a mistura de farinha).

### 4.2.2 Processo de extrusão

A mistura contendo farinhas de aveia e arroz foi extrusada em uma extrusora de dupla rosca co-rotativa industrial (modelo BC-72, Cletral, França) com cinco seções, L/D de 17 e uma matriz de furo redondo de 2,0 mm. A mistura das farinhas foi alimentada na extrusora a uma taxa constante de 250 kg/h e a taxa de alimentação de água foi mantida constante a 40 L/h. As configurações da extrusora foram previamente estudadas e definidas (SANDRIN et al., 2018). O mix de farinhas foi pré-condicionado com vapor à  $70 \pm 5$  °C antes do processo de extrusão. A temperatura dos barris da extrusora nas primeiras três zonas (extremidade de alimentação) foi mantida a 30, 50 e 70 °C, enquanto os outros dois barris seguiram o delineamento experimental (final da matriz). Após a extrusão, os pellets foram submetidos a secagem em secador de leito fluidizado a  $120 \pm 5$  °C durante aproximadamente 1,5 min. Os pellets

foram resfriados e moídos em moinho de rolos para obter “pequenos flocos” selecionados através de uma peneira de 14 mesh (abertura de <1,41 mm). Finalmente, os extrusados moídos foram embalados em sacos de alumínio selados e armazenados a  $4 \pm 3$  °C para posteriores análises.

#### 4.2.2.1 Análise estatística

Foi considerado design composto central rotacional de dois fatores (CCRD) com um valor “ $\alpha$ ” de 1,414. As variáveis independentes foram temperatura (T) e velocidade da rosca (R) e seus níveis de variação são ilustrados na Tabela 4.1. O efeito das duas variáveis independentes nas variáveis dependentes foi estudado usando a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), que tem sido amplamente aplicada no desenvolvimento de produtos alimentícios extrusados para otimizar um conjunto de variáveis operacionais do processo (YAGCI; GOGÜS, 2008). Ensaios preliminares foram considerados para definir o intervalo de valores das variáveis independentes a serem consideradas (dados não mostrados). Um polinômio de segunda ordem foi usado para prever o comportamento experimental (Equação 4.1).

#### Equação 4.1

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1^2 + b_4X_2^2 + b_5X_1X_2$$

Nesta equação, Y é a resposta medida associada a cada combinação de nível de fator;  $b_0$  é uma interceptação;  $b_1$ - $b_5$  são os coeficientes de regressão;  $X_1$  é a temperatura e  $X_2$  é a velocidade da rosca.

Análise de variância (ANOVA) foi realizada para examinar a significância estatística dos termos do modelo. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o teste de falta de ajuste foram calculados para determinar a adequação dos modelos matemáticos. Os valores do coeficiente de regressão obtidos para cada resposta são apresentados na Tabela 4.2. Os gráficos da superfície de resposta e a análise estatística foram realizados usando o software Statistica® 7.0 (Tulsa, EUA).

Tabela 4.1 Variáveis independentes e níveis utilizados para o design composto central rotacional.

Fatores	Código	Níveis				
		$-\alpha$ (-1,4142)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,4142)
<b>Temperatura</b> (°C)	T	73	90	130	170	187
<b>Rotação da</b> <b>rosca (rpm)</b>	R	106	150	250	350	391

### 4.2.3 Análises químicas

#### 4.2.3.1 Composição

A composição aproximada das amostras de mix de farinhas (antes e após processamento) foi determinada utilizando as seguintes metodologias padrão: AACC 44-15 (AOAC, 1995), 08.01, 46-13 e AOAC 920.39C para o teor de umidade, cinza, proteínas e lipídios, respectivamente. O teor de carboidratos foi calculado pela diferença entre o conteúdo total e a soma do teor de umidade, cinzas, proteínas e lipídios (AOAC, 1995).

#### 4.2.3.2 Teor total de amido (TS)

O teor total de amido foi determinado usando o kit comercial (K-TSHK, (Megazyme Int. Irlanda, Wicklow, Irlanda), que é uma modificação do Método AOAC 996.11, Método AACC 76-13.01 e Método Padrão RACI. Primeiramente, o amido foi completamente solubilizado por incubação das amostras a 100 °C na presença de  $\alpha$ -amilase termoestável. Após a pré-dissolução em KOH frio a 2 M para formar maltodextrinas, estes produtos foram hidrolisados a D-glicose pela reação com amiloglicosidase. A D-glicose, por sua vez, é fosforilada pela enzima hexoquinase e adenosina-5'-trifosfato (ATP) a glicose-6-fosfato (G-6-P) com a formação simultânea de adenosina-5'-difosfato (ADP). Na presença da enzima glicose-6-fosfato desidrogenase (G6P-DH), a G-6-P é oxidada pelo nicotinamida-adenina dinucleotídeo fosfato (NADP+) a gluconato-6-fosfato com a formação de nicotinamida-adenina dinucleotídeo fosfato reduzida (NADPH). A quantidade de NADPH formada nesta reação é medida pelo aumento da absorbância a 340 nm, que tem uma relação estequiométrica com a quantidade de D-glicose.

#### 4.2.3.3 Fibras dietéticas totais (TDF)

Fibras dietéticas totais foram analisadas utilizando o kit comercial (K-TDFR, Megazyme Int. Irlanda, Wicklow, Irlanda) com base no método AACC 32-05.01. As amostras foram gelatinizadas com  $\alpha$ -amilase termoestável (100 °C, pH 6, 20 min) e enzimaticamente digeridas com protease (60 °C, pH 7,5, 30 min) para solubilizar e despolimerizar proteínas. Este passo foi seguido pela incubação com amiloglucosidase (60 °C, pH 4,5, 30 min) para hidrolisar fragmentos de amido em glicose e tratados com quatro volumes de etanol para precipitar fibras solúveis. As amostras foram filtradas, lavadas com 78 g/100 g de etanol, 95 g/100 g de etanol e acetona, secas e pesadas. Uma duplicata foi analisada quanto à proteínas e a outra foi incinerada a 525 °C para determinar o teor de cinzas (AOAC, 1995). As TDF equivalem ao peso do resíduo filtrado e seco menos o peso da proteína e o teor de cinza (Equação 4.2) (AACC, 2010).

#### Equação 4.2

$$TDF(g/100 g) = \frac{\text{peso do resíduo (g)} - \text{proteínas (g)} - \text{cinzas(g)} - \text{branco (g)}}{\text{peso da amostra (100 g)}}$$

#### 4.2.3.4 Fibras dietéticas solúveis (SDF) e insolúveis (IDF)

A determinação das fibras dietéticas solúveis e insolúveis foi baseada no método AACC TDF (32-05.01) e no método AACC SDF/IDF (para produtos de aveia, 32-21.01). As reações enzimáticas foram realizadas conforme descrito na Seção 4.2.4.3. Para a determinação das IDF, a solução enzimática foi filtrada e o resíduo foi lavado com água destilada morna à 70 °C. Para a análise das SDF, a solução contendo o filtrado e água da lavagem foi precipitada com 4 volumes 95 g/100 g de etanol a 60 °C durante 1 h. Na sequência, a solução foi filtrada e o resíduo foi lavado duas vezes com etanol (78 e 95 g/100 g v/v) e acetona. Finalmente, o conteúdo residual foi seco em estufa durante a noite a 103 °C. Ambos os resíduos IDF e SDF foram corrigidos para valores de proteínas, cinzas e branco para o cálculo final de SDF (Equação 4.3) e IDF (Equação 4.4). Todas as medidas foram realizadas em quadruplicata.

Equação 4.3

$$SDF \text{ (g/100 g)} = \frac{\text{peso do precipitado (g)} - \text{proteinas(g)} - \text{cinzas(g)} - \text{branco (g)}}{\text{peso da amostra (100 g)}}$$

Equação 4.4

$$IDF \text{ (g/100 g)} = \frac{\text{peso do resíduo (g)} - \text{proteinas (g)} - \text{cinzas(g)} - \text{branco(g)}}{\text{peso da amostra (100 g)}}$$

#### 4.2.3.5 Teor de $\beta$ -glucana (BG)

As  $\beta$ -glucanas foram determinadas utilizando um kit comercial (K-BGLU, Megazyme Int. Ireland, Wicklow, Irlanda) de acordo com as instruções do fabricante, que é baseado no método AACC 32-23.01. As amostras foram inicialmente hidratadas em solução tampão de fosfato (pH 6,5) e incubadas em banho-maria (~100 °C) por 3 min. Após incubação com liquenase purificada a 60 °C durante 30 min, as amostras foram filtradas. Uma alíquota do filtrado foi hidrolisada com  $\beta$ -glicosidase purificada (60 °C, 10 min). A D-glicose produzida é testada utilizando o reagente de glicose oxidase/peroxidase (GOPOD) (60 °C, 20 min), que é monitorado espectrofotometricamente a 510 nm.

#### 4.2.3.6 Amido resistente (RS)

O teor de amido resistente foi analisado utilizando o kit comercial (K-RSTAR, Megazyme Int. Irlanda, Wicklow, Irlanda) com base no método AOAC 2002.02. Primeiramente, as amostras foram incubadas com  $\alpha$ -amilase pancreática e amiloglicosidase a 37 °C por 16 h para hidrolisar o amido não resistente a D-glicose através de uma ação combinada das duas enzimas. A reação foi terminada pela adição de etanol (adicionado para terminar a atividade da enzima e para precipitar amido não hidrolisado (PERERA; MEDA; TYLER, 2010). O pellet residual (contendo RS) foi recuperado por centrifugação, dissolvido em KOH 2 M por agitação vigorosa em um banho de gelo-água e esta solução foi neutralizada com tampão acetato. O líquido remanescente foi recuperado para analisar o teor total de amido. O RS é quantitativamente hidrolisado em glicose pela amiloglucosidase. A glicose foi medida com

o reagente glicose oxidase-peroxidase (GOPOD), que é uma medida do conteúdo de RS. Amido não resistente (amido solubilizado) foi determinado juntando o sobrenadante original e as lavagens e medindo o teor de glicose com GOPOD.

#### 4.2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As características morfológicas da superfície e da seção transversal de diferentes testes de extrusados de farinhas de aveia e arroz foram examinadas usando MEV (JEOL JSM-6390LV, USA). Três amostras que mostraram que apresentaram diferenças significativas nos resultados de ensaios anteriores foram selecionados para a análise SEM para identificar diferenças estruturais.: T (130 °C, 108 rpm), T (130 °C, 250 rpm) e T (170 °C, 350 rpm). As amostras foram colocadas em stubs com a ajuda de uma fita dupla face de carbono e revestida com ouro (198 s, 20 nm de espessura) (Bal-Tec Balzers, Sputter Coater, mod. SCD 050, Alemanha). O SEM foi operado com uma voltagem de aceleração de 10 kV e ampliações de 100 e 1.200 vezes.

### 4.3 RESULTADOS

Um resumo da composição aproximada, TS, TDF, IDF, SDF, RS e BG para todos os ensaios e as farinhas mistas (aveia + arroz) é apresentado na Tabela 4.2. Estes resultados foram tratados para gerar os diferentes gráficos de superfície de resposta, que são discutidos abaixo.



Tabela 4.2 Composição aproximada para a matéria-prima usada para extrusão (mix: 60 % farinha de aveia e 40 % farinha de arroz) e para o material extrusado.

	T (°C)	R (rpm)	Umidade (g/100 g)	Cinzas (g/100 g)	Proteínas (g/100 g)	Lípidios (g/100 g)	Carb (g/100 g)	TS (g/100 g)	TDF (g/100 g)	SDF (g/100 g)	IDF (g/100 g)	RS (g/100 g)	BG (g/100 g)
T1	73	250	7,21	1,12	13,27	1,75	76,66	69,17	7,08	3,05	4,02	2,64	1,92
T2	90	150	5,18	1,22	13,64	2,50	77,46	70,32	6,42	2,68	3,74	4,99	1,90
T3	90	350	7,33	1,10	13,67	1,38	76,16	65,78	7,80	3,85	3,95	1,18	1,93
T4	130	108	5,59	1,08	13,21	2,96	77,16	69,17	6,87	2,77	4,12	3,20	1,85
T5	130	250	6,46	1,09	13,65	1,83	77,96	67,62	7,01	3,29	3,72	1,99	1,92
T6	130	250	6,46	1,05	13,65	1,81	77,03	65,69	6,96	3,24	3,72	2,23	1,89
T7	130	250	6,35	1,00	14,02	1,66	77,96	67,66	6,78	2,91	3,87	2,46	1,88
T8	130	250	6,25	0,89	13,40	1,75	77,71	67,80	7,05	3,15	3,90	2,00	1,83
T9	130	391	7,05	1,01	13,66	1,10	77,17	65,96	7,77	3,73	4,04	0,32	1,81
T10	170	150	5,43	1,12	13,70	2,25	77,50	68,35	6,70	2,44	4,26	2,03	1,90
T11	170	350	5,87	1,22	13,55	1,14	78,22	65,60	7,61	3,79	3,82	0,99	1,87
T12	186	250	5,85	1,21	13,46	1,45	78,03	61,11	7,04	3,09	3,95	0,99	1,85
Mix			11,38	1,15	13,95	3,72	69,80	70,33	6,02	1,78	4,24	16,23	1,83

Tabela 4.3 Análise de variância mostrando o nível de significância para os termos linear, quadrático, interações e falta de ajuste das variáveis resposta para extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).

Fatores	df	TS	TDF	IDF	SDF	RS	BG
		SS	SS	SS	SS	SS	SS
<b>Linear (T)</b>	1	22,945*	0,0001 <sup>ns</sup>	0,010 <sup>ns</sup>	0,007 <sup>ns</sup>	3,742**	0,003 <sup>ns</sup>
<b>Quadrático (T)</b>	1	3,469 <sup>ns</sup>	0,010 <sup>ns</sup>	0,030 <sup>ns</sup>	0,006 <sup>ns</sup>	0,016 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>
<b>Linear (R)</b>	1	17,493*	1,587**	0,015 <sup>ns</sup>	1,880*	9,996***	0,000 <sup>ns</sup>
<b>Quadrático (R)</b>	1	1,452 <sup>ns</sup>	0,186*	0,086 <sup>ns</sup>	0,022 <sup>ns</sup>	0,040 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>
<b>Interações</b>	1	0,801 <sup>ns</sup>	0,055 <sup>ns</sup>	0,106*	0,008 <sup>ns</sup>	1,922**	0,001 <sup>ns</sup>
<b>Falta de ajuste</b>	3	14,329 <sup>ns</sup>	0,139 <sup>ns</sup>	0,050 <sup>ns</sup>	0,186 <sup>ns</sup>	0,678 <sup>ns</sup>	0,004 <sup>ns</sup>
<b>Erro puro</b>	3	3,028	0,043	0,028	0,085	0,146	0,004
<b>Total SS</b>	11	65,656	2,010	0,307	2,199	16,533	0,016
<b>R<sup>2</sup></b>		0,73156	0,90983	0,74881	0,87653	0,95012	0,47126

\* Estatisticamente significativa a  $p \leq 0,05$

\*\* Estatisticamente significativa a  $p \leq 0,01$

\*\*\* Estatisticamente significativa a  $p \leq 0,001$

<sup>ns</sup> não significativa ( $p \geq 0,05$ )

### 4.3.1 Amido total

Grânulos de amido podem ser danificados dependendo da severidade do processo de extrusão. Uma vez que representam o principal constituinte da mistura de farinha, o conhecimento do teor total de amido (TS) representa uma maneira de avaliar o desempenho do processo.

A equação 4.5 descreve a relação entre TS e variáveis escalonadas (temperatura e velocidade da rosca).

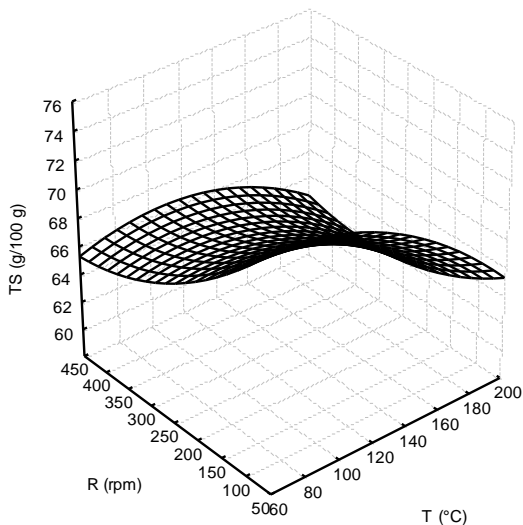
Equação 4.5

$$TS = 67,19 - 1,69 T - 1,48 R$$

O TS foi afetado negativamente pela temperatura ( $p < 0,05$ ) e pela velocidade da rosca ( $p < 0,05$ ) através de uma relação linear (Tabela 4.3). Em geral, a medida que a T e a R aumentaram, uma redução do TS foi observada. A falta de ajuste foi considerada não significativa ( $p > 0,05$ ) e o coeficiente de determinação médio foi de 0,73.

O teor de TS no mix de farinhas nativas foi de  $72,83 \pm 0,66$  g/100 g, representando o principal constituinte desta mistura de cereais. Para a mistura de farinhas processadas, os valores variaram de  $70,32 \pm 1,45$  a  $61,11 \pm 7,12$  g/100 g para 90 °C/150 rpm e 186 °C/250 rpm, respectivamente. De acordo com Oliveira, Rosell e Steel (2015). O teor de TS em cereais extrusados geralmente varia entre 57,27 e 83,76 g/100 g. Quando a temperatura e a velocidade do parafuso foram aumentadas, uma redução significativa no TS foi observada (Fig 4.1). Reduções mais severas foram perceptíveis quando a temperatura e a velocidade do parafuso ultrapassaram 150 °C e 250 rpm (aproximadamente 16 g/100 g). Estes resultados são semelhantes aos apresentados por Østergård, Björck e Vainionpää (1989). A análise por MEV confirmou que as microestruturas foram afetadas pelas condições de processamento (Fig. 4.6). Durante a extrusão e cozimento, sua cristalinidade desaparece.

Figura 4.1 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no total de amido (TS) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).



#### 4.3.2 Fibra dietética total

Durante o processo de extrusão, as fibras alimentares podem ser estruturalmente modificadas, com impacto no conteúdo total das fibras dietéticas e na solubilidade (ROBIN; SCHUCHMANN; PALZER, 2012). No processo de extrusão estudado, o efeito da velocidade do parafuso nas TDF pode ser expresso por um modelo polinomial de segunda ordem (Eq. 4.6).

Equação 4.6

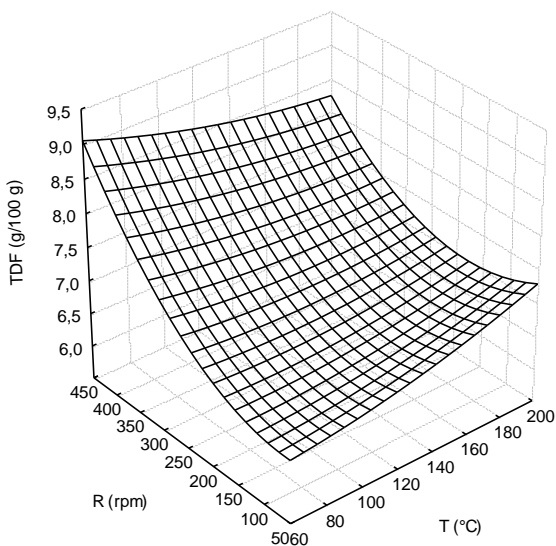
$$TDF \text{ (g/100 g)} = 6,95 + 0,45R + 0,17R^2$$

A velocidade do parafuso foi o principal parâmetro associado a este atributo. As TDF dos extrusados foram significativamente dependentes dos termos linear ( $p < 0,01$ ) e quadrático ( $p < 0,05$ ) da velocidade do parafuso. A temperatura não afetou este parâmetro

significativamente ( $p > 0,05$ ) (Tabela 4.3, Figura. 4.2). A falta de ajuste do modelo não foi significativa ( $p > 0,05$ ) e um coeficiente de determinação de 0,91 foi encontrado, sugerindo que este modelo foi apropriado para prever o impacto de T e R no conteúdo de TDF.

O teor de TDF variou entre 6,42 e 7,77 g/100 g para os parâmetros da extrusora ajustados a 90 °C/150 rpm e 130 °C/391 rpm, respectivamente. Em resumo, a alta velocidade do parafuso contribuiu para aumentar os valores de TDF. A esse respeito, Robin, Schuchmann e Palzer (2012), indicaram que durante o processo de extrusão, as fibras alimentares podem ser estruturalmente modificadas, impactando tanto no conteúdo total das TDF quanto na solubilidade.

Figura 4.2 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética total (TDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).



#### 4.3.3 Fibras dietéticas solúveis e insolúveis

As fibras dietéticas são geralmente classificadas como solúveis (oligossacarídeos, pectinas,  $\beta$ -glucanas, alginato de galactomanano e fibra de psílio) ou insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina) (LAROCHÉ; MICHAUD, 2007). Durante a extrusão, as TDF podem ser significativamente modificadas, levando a mudanças em seu conteúdo

total e solubilidade (ROBIN; SCHUCHMANN; PALZER, 2012). A interação entre temperatura e velocidade do parafuso impactou negativamente no conteúdo de IDF ( $p < 0,05$ ) (Equação 4.7; Figura 4.3). A valores altos de temperatura e velocidade da rosca, uma redução neste atributo foi detectada. A falta de ajuste do modelo não foi significativa ( $p > 0,05$ ) e o coeficiente de determinação foi de 0,75 (Tabela 4.3).

Equação 4.7

$$IDF = 3.80 - 0.16 RT$$

Enquanto a mistura de farinha não processada apresentou valores médios de IDF de 4,24 g/100 g, os produtos extrusados variaram de 4,36 a 3,72 g/100 g para parâmetros ajustados a 170 °C/150 rpm e 130 °C/250 rpm, respectivamente. Reduções mais severas nas IDF foram observadas tanto para o aumento da temperatura quanto para a velocidade do parafuso. O teor de SDF foi positivamente afetado pela velocidade da rosca ( $p < 0,01$ ) em uma relação linear.

Equação 4.8

$$SDF = 3,15 + 0,49 R$$

A falta de ajuste não foi significativa ( $p > 0,05$ ) e o  $R^2$  foi de 0,88 (Tabela 4.2). A matéria-prima (não processada) apresentou 1,78 g/100 g de SDF. Nos produtos extrusados, as SDF variaram entre 2,68 e 3,85 g/100 g a 90 °C/150 rpm e 90 °C/350 rpm, respectivamente (Figura. 4.4). O conteúdo de IDF foi reduzido enquanto os valores de SDF e TDF aumentaram após o processamento de cozimento por extrusão. A conversão parcial do IDF para SDF poderia contribuir para explicar esses dados.

Figura 4.3 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética insolúveis (IDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).

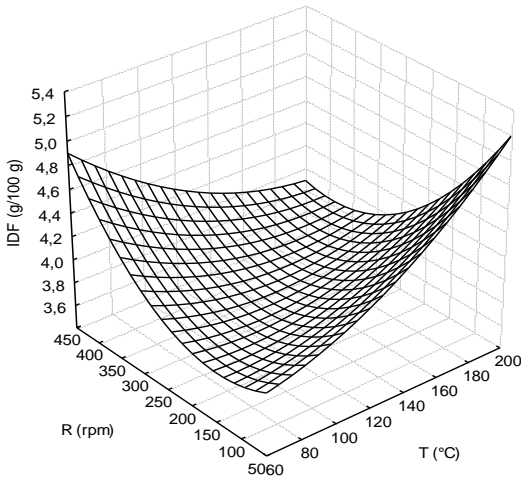
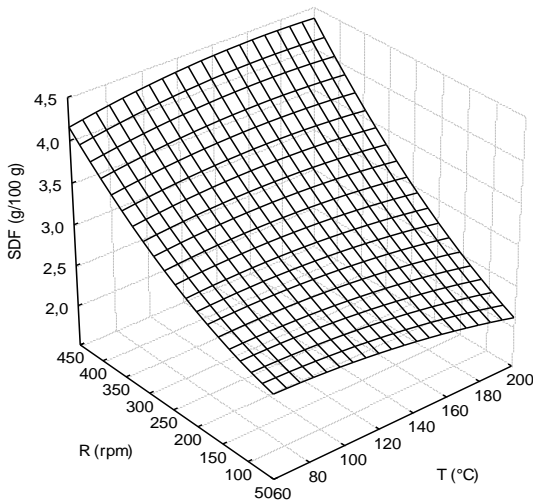


Figura 4.4 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de fibra dietética solúveis (SDF) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).



#### 4.3.4 Amido resistente

O teor de amido resistente foi significativamente afetado tanto pela temperatura ( $p < 0,01$ ) quanto pela velocidade da rosca ( $p < 0,001$ ) (Tabela 4.3, Figura 4.5). A interação entre T e R também afetou significativamente o conteúdo de RS na mistura processada ( $p < 0,01$ ).

A equação de regressão demonstra a relação entre RS e as variáveis independentes (temperatura, velocidade da rosca).

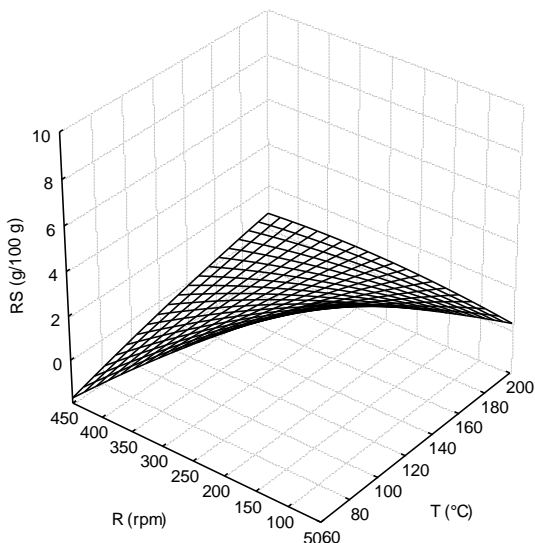
Equação 4.9

$$RS = 2,17 - 0,68 T - 1,12 R + 0,69 TR$$

O modelo apresentou coeficiente de determinação de 0,95 e falta de ajuste não significativo ( $p > 0,05$ ).

Uma severa redução no conteúdo de RS foi detectada após o cozimento por extrusão. Enquanto as misturas não processadas apresentaram um teor de RS de 16,23 g/100 g, as amostras extrusadas variaram entre 0,32 e 4,99 g/100 g. Da mesma forma, González-Soto et al. (2007) também observaram uma redução nesse parâmetro após o processamento de farinhas de banana. Em outro estudo com farinhas de banana verde, variando a velocidade da rosca (200-400 rpm) e umidade (20-50 g/100 g), o teor de RS também foi significativamente reduzido (até 91,5-98,1 g/100 g) (SARAWONG et al., 2014). A quantidade de RS na maioria dos alimentos comerciais à base de grãos extrusados é extremamente baixa (0 a 0,6 g/100 g w/w) (GELROTH; RANHOTRA, 2000).

Figura 4.5 Superfície de resposta para o efeito da temperatura e velocidade da rosca no teor de amido resistente (RS) em extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (40 %).



#### 4.3.5 Beta-glucana

Ao contrário de outras respostas, o conteúdo de BG não foi significativamente afetado pela temperatura e velocidade rosca no processo de extrusão ( $p > 0,05$ ; Tabela 4.2). No mix de farinhas, o teor de BG foi de  $1,83 \pm 0,06$  g/100 g em matéria sólida seca. Para os extrusados, esta resposta variou de 1,81 a 1,93 para 130 °C/391 rpm e 90 °C/350 rpm, respectivamente.

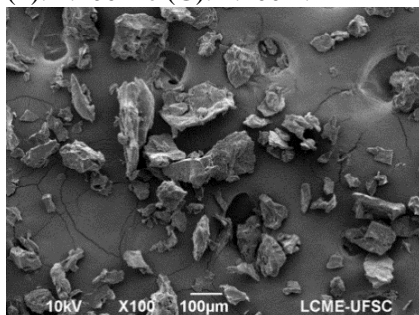
Considerando que as farinhas de aveia e arroz foram misturadas na proporção de 60/40, o conteúdo de  $\beta$ -glucana em grãos de aveia para as amostras estudadas foi próximo a 3 g/100 g. Como o teor de  $\beta$ -glucana da aveia nativa varia entre 3 a 8 g/100 g dependendo da variedade e do ambiente de crescimento, por exemplo, clima e condições climáticas (BUTT et al., 2008), é possível sugerir que as propriedades nutricionais foram mantidas após o processamento, quando este constituinte é considerado separadamente. Estudos anteriores realizados por Yao et al. (2006), avaliando o impacto da temperatura e umidade do processo de extrusão no conteúdo de BG de grãos de aveia, também encontraram resultados similares (níveis de BG foram preservados).



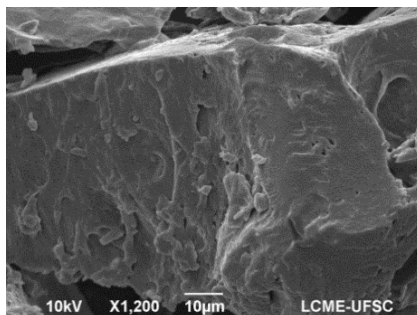
### 4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia revelou que as microestruturas dos constituintes do mix de farinhas foram afetadas de acordo com as condições de processamento. Para todos os testes, o extrusado apresentou partículas compactadas com grânulos visíveis de amido. A baixa temperatura e velocidade da rosca (130 °C, 108 rpm; Figura 4.6A-B), a microestrutura mostrou-se mais compactada e sem expansão, apresentando uma superfície mais lisa. Quando apenas a velocidade da rosca (130 °C, 250 rpm; Figura 4.6 C-D) ou ambos os parâmetros (170 °C, 350 rpm; Figura 4.6 E-G) foram aumentados, a superfície mostrou ser áspera e irregular. Vários furos podem ser visualizados na Figura 4.6G, que são característicos de produtos expandidos. Esses sacos de ar resultam da rápida redução da pressão quando o extrusado é exposto à pressão atmosférica e, conseqüentemente, rápida evaporação da umidade interna (BERRIOS et al., 2005). Estruturas típicas da presença de BG podem ser observadas na Figura 4.6D e 4.6F, mostrando uma microestrutura mais compacta e sem porosidade. Isso pode estar associado à alta viscosidade e tendência à agregação da molécula.

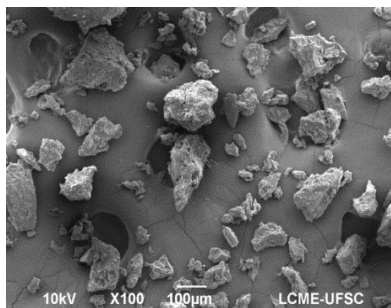
Figura 4.6 Análise SEM dos extrusados de aveia e arroz realizada para testes específicos: T (130 °C, 108 rpm) (A): 100 x; (B): 1.200 x; T (130 °C, 250 rpm) (C): 100 x e (D): 1.200 x; T (170 °C, 350 rpm) (E): 100 x, (F): 1.200 x e (G): 1.200 x.



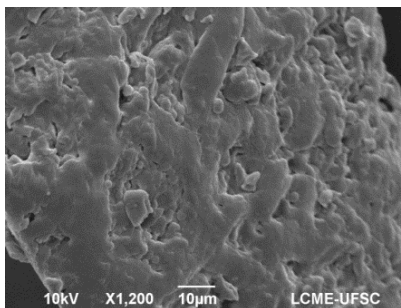
(A)



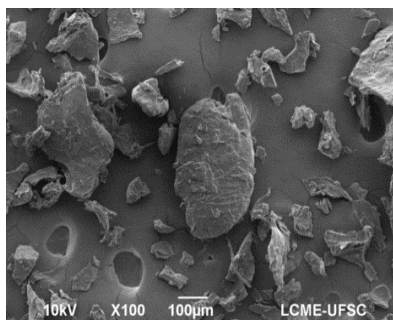
(B)



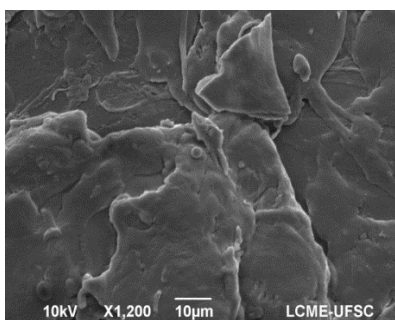
(C)



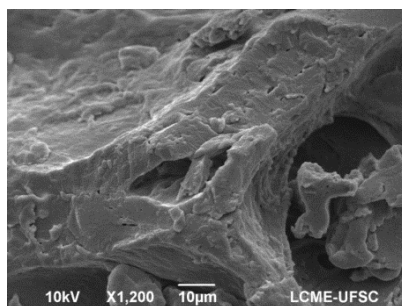
(D)



(E)



(F)



(G)

#### 4.4 DISCUSSÃO

O uso da técnica de cozimento por extrusão para a mistura testada é desafiadora, tendo em vista as limitações tecnológicas associadas ao alto teor lipídico da aveia e a necessidade de preservar as propriedades nutricionais do material. Por esta razão, combinações específicas de perfil de rosca e parâmetros de processamento devem ser considerados estrategicamente para obter um produto comercialmente viável. Ferramentas estatísticas, como a metodologia de superfície de resposta, são extremamente úteis nesta etapa de otimização. Vantagens industriais que incluem facilidade de manuseio, redução do consumo de água, baixo custo justificam os esforços para considerar essa técnica de preparo.

Considerando que o teor de TS em todas as amostras foi superior a 60 g/100 g, a maioria das respostas estudadas pode estar correlacionada com as modificações físico-químicas deste constituinte. A temperatura e a velocidade da rosca afetaram negativamente o teor de TS nas amostras, levando a uma redução dessa resposta em até 16 g/100 g. Alta força de cisalhamento causa maior desintegração e degradação dos grânulos de amido, reduzindo a TS. Nessa mesma direção, a temperatura dos barris contribui para aumentar o grau de gelatinização do amido e, assim, aumentar seu grau de degradação (reduzir o TS). De acordo com a Equação 4.5, a temperatura teve um impacto menor sobre o teor de TS quando comparado à velocidade da rosca, o que pode ser explicado pelo efeito lubrificante proporcionado pelos grãos de aveia. Devido ao alto conteúdo lipídico, a aveia proporcionaria um efeito lubrificante ao amido de arroz, reduzindo o grau de gelatinização ou degradação mecânica e, conseqüentemente, a expansão. Outra hipótese para explicar o nível reduzido de TS em temperaturas mais altas é uma reação irreversível entre o amido e a proteína, o que já foi observado em estudos anteriores com sorgo (PELEMBE; ERASMUS; TAYLOR, 2002). Em outros estudos com cevada, uma redução no nível de TS também foi observada ao mesmo tempo em que o teor de fibra dietética aumentou, o que foi atribuído à formação de fragmentos de amido indigeríveis (ØSTERGÅRD; BJÖRCK; VAINIONPÄÄ, 1989).

Da mesma forma, o teor de RS nas farinhas extrusadas também foi significativamente reduzido (variou de 0,32 a 4,99 g/100 g) quando comparado com amostras não processadas (16,23 g/100 g). Baixa pressão na extrusora, que pode estar relacionada à temperatura e velocidade do parafuso, também mostrou ser um ponto-chave para manter o teor de amido resistente alto em extrusados de milho (ŠÁRKA et al., 2015). A retrogradação do amido gelatinizado induz a reorganização das cadeias de amido e, conseqüentemente, a formação de amido resistente tipo 3

(BERRY, 1986), que atua como uma fibra solúvel. Os grânulos de amido de aveia demonstraram ser mais sensíveis ao cisalhamento que o amido de milho, trigo ou arroz e também menos suscetíveis à retrogradação (PATON, 1977), o que explicaria uma destruição mais rápida. Quando os grânulos de amido são submetidos a altas forças de cisalhamento (velocidade ou temperatura do parafuso), suas regiões cristalinas são danificadas e o rompimento da estrutura do grânulo aumenta a suscetibilidade da degradação enzimática. Quando os grânulos de amido são submetidos a altas forças de cisalhamento, suas regiões cristalinas são danificadas e o rompimento da estrutura granular aumenta a suscetibilidade da degradação enzimática. Da mesma forma, Waramboi, Gidley e Sopade (2014) encontraram uma redução na cristalinidade do amido de batata-doce com o aumento da velocidade da rosca.

Os padrões de raios-X das amostras extrusadas demonstraram um alto estado amorfo, indicando a destruição da estrutura cristalina organizada das moléculas de amido, que também foi observada na análise no MEV. Superfícies mais irregulares foram observadas em amostras extrusadas submetidas a altas velocidades de rosca. A microestrutura das amostras processadas sob condições mais severas, que se caracterizam pelo menor teor de amido RS, apresentou um maior número de cavidades ou canais na matriz, como já mencionado.

Ao contrário do amido, que afeta principalmente as propriedades reológicas da mistura de farinha, a ingestão de fibras é caracterizada por proporcionar muitos benefícios para a saúde, como um risco significativamente menor de desenvolvimento de doença coronariana, acidente vascular cerebral, hipertensão, diabetes, obesidade e certas doenças gastrointestinais (ANDERSON et al., 2009). Além disso, as fontes de fibra disponíveis podem servir como uma ferramenta para criar alimentos mais saudáveis com maior biodisponibilidade de nutrientes sem muita mudança nas propriedades organolépticas (CHAWLA; PATIL, 2010).

A categorização das fibras alimentares em função da solubilidade é interessante, pois as diferenças nas propriedades físico-químicas impactam nos efeitos fisiológicos no organismo. As fibras solúveis, por exemplo, são capazes de formar géis, apresentam lento esvaziamento gástrico pós-prandial e absorção de amido e glicose do intestino delgado (este último efeito mostrou melhorar a tolerância à glicose em diabéticos) (CHANDALIA et al., 2000). Além disso, eles também são capazes de sequestrar sais biliares e reduzir a absorção de lipídios, reduzindo os níveis séricos de colesterol. Fibras dietéticas insolúveis, por sua vez, não são capazes de fermentar extensivamente por colônias de bactérias,

aumentando a massa fecal (SLAVIN, 2013). Por outro lado, a adição de fibras dietéticas em snacks extrusados conduz frequentemente a volumes de expansão menores, maior densidade aparente e menor crocância, o que torna o produto menos atrativo para o consumidor (LUE; HSIEH; HUFF, 1991).

Considerando que as SDF proporcionam maior expansão de snacks, menor densidade aparente e textura mais favorável que as IDF, eles devem preferencialmente ser usados como aditivos alimentares. Curiosamente, neste trabalho, o processo de extrusão aumentou a quantidade de SDF e reduziu a quantidade de IDF em extrusados, indicando um papel potencial da extrusão na alteração da estrutura molecular de constituintes como fibras, como já observado por Brennan et al. (2013). Esta conversão de IDF para SDF após um processo de extrusão foi também observada para farinha de trigo e farelo de trigo (WANG; KLOPFENSTEIN; J.G. PONTE, 1993) e misturas de trigo e cevada (FORNAL et al., 1987). Este efeito foi explicado como resultado do rompimento de ligações covalentes e não covalentes entre carboidratos e proteínas associadas à fibra, levando a fragmentos menores e mais solúveis (LARREA; CHANG; MARTÍNEZ BUSTOS, 2005). Com base nesses dados, é importante ressaltar que as condições de processamento devem ser cuidadosamente definidas para se obter quantidades específicas de fibras solúveis e insolúveis de acordo com a aplicação do produto final ou limitações tecnológicas.

O efeito de diferentes condições de processamento também foi considerado para entender se as propriedades nutricionais destes snacks extrusados seriam mantidas. Curiosamente, os níveis de BG foram mantidos para diferentes temperaturas e velocidades de parafuso. Embora o conteúdo de BG possa ser preservado após o processamento sob condições extremas específicas (SHARMA; GUJRAL, 2013), um efeito oposto foi encontrado durante o processamento de cevada cerosa sem casca e cevada perolizada moída por extrusão. Uma provável ruptura da BG devido às condições de processamento justificariam essas descobertas (DUDGEON-BOLLINGER; FASTNAUGHT; BERGLUND, 1997; KÖKSEL et al., 2004). Como a alta velocidade do parafuso foi utilizada neste trabalho, observou-se que as mudanças não foram significativas no teor de BG, provavelmente, ocorreu uma proteção adicional de BG por farinha de arroz seria fornecida durante o processamento. Em altas temperaturas, o amido é gelatinizado e as BG podem estar aderidas nas moléculas de amido devido à sua alta solubilidade (BENITO-ROMÁN; ALONSO; LUCAS, 2011). Estudos mecanísticos adicionais devem ser realizados para confirmar essa hipótese.

#### 4.5 CONCLUSÃO

O processamento da farinha de arroz/aveia pela técnica de cozimento por extrusão em condições severas preservou o teor de beta-glucana, aumentou o teor de fibra solúvel e reduziu a amido total e amido resistente, sugerindo não haver perda de propriedades nutricionais dos alimentos. Quando a temperatura e a velocidade da rosca foram aumentadas, uma redução significativa no amido total foi observada. A interação entre duas variáveis também explica uma redução no teor do amido resistente. A estrutura do amido foi danificada após um processamento sob condições severas (perda de sua estrutura cristalina). O teor de beta-glucana, o principal constituinte nutricional nesta mistura, foi mantido mesmo sob condições severas de temperatura e velocidade de rosca. Uma conversão de fibras dietéticas insolúveis para fibras dietéticas solúveis após um processo de extrusão também foi demonstrada, impactando em propriedades físico-químicas e nutricionais. A ação mecânica resultou em mudanças mais relevantes do produto final do que os parâmetros térmicos considerando este perfil da rosca. A alta velocidade da rosca deve ser selecionada em situações onde o alto teor de fibra é desejável.

#### 4.6 REFERÊNCIAS

AACC, I. Approved methods of analysis. St. Paul, MN, USAACC International, 2010. Disponível em: <http://www.aaccnet.org/publications/plexus/cfw/pastissues/2011/abstracts/CFW-56-6-0238.html>

ANDERSON, J. W. et al. Health benefits of dietary fiber. **Nutrition Reviews**, v. 67, n. 4, p. 188–205, 2009.

AOAC, A. O. O. A. C. I.-. Official Methods of Analysis. Arlington, 1995.

BENITO-ROMÁN, O.; ALONSO, E.; LUCAS, S. Optimization of the  $\beta$ -glucan extraction conditions from different waxy barley cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 3, p. 271–276, 2011.

BERRIOS, J. D. J. et al. Sodium bicarbonate and the microstructure, expansion and color of extruded black beans. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 28, n. 5, p. 321–335, 21 jan. 2005.

- BERRY, C. S. Resistant starch: formation and measurement of starch that survives exhaustive digestion with amylolytic enzymes during the determination of dietary fibre. **Journal of Cereal Science**, v. 4, n. 4, p. 301–314, 1986.
- BRENNAN, M. A. et al. Ready-to-eat snack products: the role of extrusion technology in developing consumer acceptable and nutritious snacks. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 5, p. 893–902, 2013.
- BUTT, M. S. et al. Oat: unique among the cereals. **European Journal of Nutrition**, v. 47, n. 2, p. 68–79, 2008.
- CHANDALIA, M., et al. Beneficial effects of high dietary fiber intake in patients with type 2 diabetes mellitus. **The New England Journal of Medicine**, v. 342, n. 19, p. 1392–1398, 2000.
- CHAWLA, R.; PATIL, G. R. Soluble dietary fiber. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 2, p. 178–196, 2010.
- CHEFTEL, J. C. Nutritional effects of extrusion-cooking. **Food Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 263–283, 1986.
- DUDGEON-BOLLINGER, A. L.; FASTNAUGHT, C. E.; BERGLUND, P. T. Extruded snack products from waxy hull-less barley. **Cereal Foods World**, v. 42, n. 9, p. 762–766, 1997.
- FDA. Department of Health and Human Services (Food and Drug Administration) Food Labeling: Health claims; Oats and Coronary Heart disease; Final Rule. **Federal Register**, v. 62, n. 15, 1997.
- FORNAL, L. et al. Chemical characteristics and physicochemical properties of the extruded mixtures of cereal starches. **Starch - Stärke**, v. 39, n. 3, p. 75–78, 1987.
- FUENTES-ZARAGOZA, E. et al. Resistant starch as functional ingredient: a review. **Food Research International**, v. 43, n. 4, 2010.
- GELROTH, J. A.; RANHOTRA, G. S. Determination of resistant starch in selected grain-based foods. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 4, p. 988–991, 2000.

GONZÁLEZ-SOTO, R. A. et al. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. **Food Research International**, v. 40, n. 2, p. 304–310, 2007.

KADAN, R. S.; BRYANT, R. J.; MILLER, J. A. Effects of milling on functional properties of rice flour. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 4, p. E151–E154, maio 2008.

KÖKSEL, H. et al. Effects of extrusion variables on the properties of waxy hulless barley extrudates. **Nahrung - Food**, v. 48, n. 1, p. 19–24, 2004.

LAROCHE, C.; MICHAUD, P. New developments and prospective applications for beta (1,3) glucans. **Recent Patents on Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 59–73, 2007.

LARREA, M. A.; CHANG, Y. K.; MARTÍNEZ BUSTOS, F. Effect of some operational extrusion parameters on the constituents of orange pulp. **Food Chemistry**, v. 89, n. 2, p. 301–308, 2005.

LIU, Y. et al. Effect of process conditions on the physical and sensory properties of extruded oat – corn puff. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1253–1259, 2000.

LUE, S.; HSIEH, F.; HUFF, H. E. Extrusion cooking of corn meal and sugar beet fiber: effects on expansion properties, starch gelatinization, and dietary fiber content. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 227–234, 1991.

OLIVEIRA, L. C.; ROSELL, C. M.; STEEL, C. J. Effect of the addition of whole-grain wheat flour and of extrusion process parameters on dietary fibre content, starch transformation and mechanical properties of a ready-to-eat breakfast cereal. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1504–1514, 2015.

ØSTERGÅRD, K.; BJÖRCK, I.; VAINIONPÄÄ, J. Effects of extrusion cooking on starch and dietary fibre in barley. **Food Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 215–227, 1989.



ATON, D. Oat Starch Part 1. Extraction, purification and pasting properties. **Starch - Stärke**, v. 29, n. 5, p. 149–153, 1977.

PELEMBE, L. A.; ERASMUS, C.; TAYLOR, J. R. Development of a protein-rich composite sorghum–cowpea instant porridge by extrusion cooking process. **LWT - Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 120–127, mar. 2002.

PERERA, A.; MEDA, V.; TYLER, R. T. Resistant starch: a review of analytical protocols for determining resistant starch and of factors affecting the resistant starch content of foods. **Food Research International**, v. 43, n. 8, p. 1959–1974, out. 2010.

ROBIN, F.; SCHUCHMANN, H. P.; PALZER, S. Dietary fiber in extruded cereals: Limitations and opportunities. **Trends in Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 23–32, 2012.

SANDRIN, R. et al. Effect of extrusion temperature and screw speed on properties of oat and rice flour extrudates. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 98(9):3427-3436, 2018.

SARAWONG, C. et al. Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. **Food Chemistry**, v. 143, p. 33–39, 2014.

ŠÁRKA, E. et al. Influence of process parameters and added starches on resistant starch content and sensory properties of maize extrudates. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 9–10, p. 737–744, set. 2015.

SHARMA, P.; GUJRAL, H. S. Extrusion of hulled barley affecting beta-glucan and properties of extrudates. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 6, p. 1374–1389, 2013.

SLAVIN, J. Fiber and prebiotics: mechanisms and health benefits. **Nutrients**, v. 5, n. 4, p. 1417–1435, 2013.

SU, C. W.; KONG, M. S. Effects of soybean oil, cellulose, and SiO<sub>2</sub> addition on the lubrication and product properties of rice extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 723–729, 2007.

WANG, W. .; KLOPFENSTEIN, C. F.; J.G. PONTE, J. Effects of twin-screw extrusion on the physical properties of dietary fiber and other components of whole wheat and wheat bran and on the baking quality of the wheat bran. **American Association of Cereal Chemists**, v. 70, n. 6, p. 707–711, 1993.

WARAMBOI, J. G.; GIDLEY, M. J.; SOPADE, P. A. Influence of extrusion on expansion, functional and digestibility properties of whole sweetpotato flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1136–1145, dez. 2014.

YAGCI, S.; GOGÜS, F. Response surface methodology for evaluation of physical and functional properties of extruded snack foods developed from food-by-products. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 122–132, 2008.

YAO, N. et al. Physical and sensory characteristics of extruded products made from two oat lines with different B-glucan concentrations. **Cereal Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 692–699, 2006.

## **5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DE FARINHAS PRÉ-GELATINIZADAS DE AVEIA E ARROZ OBTIDAS POR PROCESSO DE EXTRUSÃO**

### **ABSTRACT**

Oats are unique among cereals differing from others due mainly the content of lipids and fiber. These characteristics make it stand out in terms of health, but they make it difficult to process. The products obtained from the mixture of whole oatmeal (60 %) and refined rice (40 %) processed by extrusion-cooking were evaluated. A specific process for the production of pre-gelatinized flours was used. The statistical tool of the central composite rotational design was used to test the independent variables of process temperature and screw speed. The products obtained were kept stored and analyzed by the six-month period. Analyzes were carried out for the determination and verification of oxidation substrates, primary and secondary oxidation compounds. It was observed a strong influence of the temperature in the development of primary and secondary oxidation compounds, as well as in higher rotation speeds, due to the heat dissipation due to the greater shear. While products that were processed at temperatures above 130 °C and 187 rpm of screw speed had higher concentrations of peroxides and aldehydes, products processed at lower temperatures and rotations were stable throughout their storage.

### **5.1 INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de novos produtos à base de cereais integrais, como farinhas instantâneas, as quais levam adicionado a funcionalidade de seus ingredientes como fibras e antioxidantes, tem se mostrado uma tendência de consumo. Cereais são a principal fonte de alimento (FAO, 2002) e alimentos à base de cereais são a principal fonte de energia, proteínas, vitaminas do complexo B e minerais para a população mundial (MCKEVITH, 2004), fornecendo aproximadamente dois terços das necessidades calóricas (MADHUIJTH; SHAHIDI, 2007). Mais da metade da população mundial usa o arroz como alimento básico, pois possui propriedades funcionais únicas, como facilidade de digestão, cor branca, sabor suave e hipoalergenicidade (KADAN; BRYANT; MILLER, 2008). Isso faz dele uma matéria-prima atrativa para a manufatura de novos produtos à base de cereais (PANSAWAT et al., 2008), incluindo ainda a sua boa processabilidade, devido ao seu baixo conteúdo lipídico. Outro cereal de relativa importância é a aveia. A aveia é única entre os cereais comuns, uma vez que ela tem alto teor de lipídios e proteínas, e suas enzimas lipolíticas são 10 a 15 vezes mais ativas do que

as do trigo (MATLASHEWSKI et al., 1982). A sua concentração de lipídios, que varia de 3,10 a 10,90 %, é distribuída por todo o grão, ocorrendo predominância de ácidos graxos insaturados (LÁSZTITY, 1998; WEBSTER, 1986). O principal ácido graxo insaturado presente na aveia é o linoleico sendo um dos responsáveis pela frágil estabilidade dos produtos de aveia e pela formação de compostos indesejáveis (GALLIARD, 1983). O conteúdo e a composição de lipídios alimentares, particularmente o grau de insaturação e o teor de ácido linolênico, são fatores importantes para determinar a probabilidade de oxidação para todos os alimentos (VISCIDI et al., 2004). A aveia comumente utilizada para o consumo humano passa por processo hidrotérmico para a inativação da enzima lipase, principal responsável pela oxidação hidrolítica. No entanto, a aveia possui naturalmente compostos antioxidantes endógenos como tocoferóis (PETERSON, 1995), diversos derivados do ácido cinâmico (DUVE; WHITE, 1991), ácido venalumínico (COLLINS; MCLACHLAN; BLACKWELL, 1991) e avenantramidas (BRATT et al., 2003; DIMBERG; THEANDER; LINGNERT, 1993).

A extrusão é um processo versátil e amplamente utilizado para processar cereais. No entanto, os alimentos extrusados, particularmente os produtos expandidos, são suscetíveis à oxidação lipídica. A oxidação lipídica é uma das principais causas da deterioração dos alimentos, mas a prevenção deste grupo de reações em alimentos extrusados constitui uma barreira (VISCIDI et al., 2004). A extrusão reduz a estabilidade dos lipídios de aveia, tornando-os mais suscetíveis à rancidez oxidativa (GUTKOSKI; EL-DASH, 1999).

Viscidi et al, (2004) listou fatores que favorecem a oxidação em alimentos extrusados incluindo baixo conteúdo de umidade, aumento da superfície de contato devido à expansão e altos níveis de ferro, um catalisador de oxidação, causado pela utilização do equipamento (parafuso e barris) durante a extrusão. Os metais de transição podem atuar como catalisadores pró-oxidantes, mas Artz e Rao (1994) propuseram que os altos níveis de metal causados pelo desgaste do parafuso pudessem formar compostos iônicos com radicais peroxi, inibindo assim a propagação de radicais livres. Lipase e outras enzimas que podem contribuir para a oxidação são geralmente desnaturadas durante a extrusão. Outro fator que pode retardar a oxidação é a formação de complexos lipídio-amilose durante a extrusão.

A oxidação lipídica está na origem do desenvolvimento da rancidez, da produção de compostos responsáveis por off flavors e off odors, da reversão e da ocorrência de um elevado número de reações de

polimerização e de cisão. Este tipo de reação não só diminui o tempo de vida e o valor nutritivo dos produtos alimentares, como podem gerar compostos nocivos (FRANKEL, 1993; SHERWIN, R., 1978). Logo, a determinação do ranço é de muita importância para indústria para a garantia da utilização de matérias-primas de qualidade assim como a dos produtos finais destinados à comercialização.

O objetivo do trabalho foi estudar os parâmetros de processo: temperatura e rotação de rosca na estabilidade oxidativa, durante o armazenamento, de produtos extrusados compostos de aveia e arroz (60/40 p/p). Para isso, foram analisados sistematicamente os testes extrusados para a determinação de substratos de oxidação, compostos primários e secundários da oxidação, buscando entender como o processo produtivo e a variação dos parâmetros estudados influenciam no desencadeamento da rancificação de produtos extrusados.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 Materiais

Farinha de aveia integral e farinha de arroz branco foram produzidas em uma indústria de processamento de cereais localizado em Mauá da Serra (PR/Brasil). Os grãos de aveia foram descascados e tratados termicamente antes de serem moídos. O armazenamento da aveia crua é limitado devido à degradação dos lipídios via hidrólise enzimática seguida de oxidação, o que leva ao desenvolvimento de ranço e a sabores estranhos (LEHTINEN et al., 2003). O processamento comercial da aveia envolve condicionamento com vapor saturado (úmido) seguido de tostagem (kiln drying) (até 100 min a 88 e 98 °C) (EKSTRAND et al., 1993). O quebrado de arroz e os grãos de aveia foram moídos em um moinho de martelo industrial e misturados na proporção (60/40, p/p, respectivamente). Um misturador industrial foi utilizado para garantir a homogeneização do pó (lote = 400 kg, 20 min, 1500 rpm). Na análise de distribuição de tamanho de partículas da mistura de farinhas, 100 g kg<sup>-1</sup> permaneceu na peneira de malha 0,50 mm, 150 g kg<sup>-1</sup> foi retido em uma tela com tamanho entre 0,25 e 0,50 mm, e as partículas restantes apresentaram um tamanho menor que 0,25 mm. As farinhas misturadas foram embaladas em sacos de polipropileno não hermeticamente fechados e mantidos à temperatura ambiente até o uso. A umidade, lipídios, proteínas, cinzas e carboidratos da mistura de farinha de matéria-prima foram 113,8, 37,2, 139,5, 11,5 e 698,0 g kg<sup>-1</sup> respectivamente.

## 5.2.2 Métodos

### 5.2.2.1 Processo de extrusão

O processo de extrusão foi realizado de acordo com Sandrin et al. (2018) em uma extrusora dupla rosca co-rotativa industrial (modelo BC-72, Clextral, França), com cinco seções de barril.

### 5.2.2.2 Delineamento experimental

O delineamento composto central de dois fatores e cinco níveis (CCD) foi empregado para estudar o processo de extrusão. O efeito de duas variáveis independentes (temperatura de operação e velocidade da rosca) em um número de variáveis de resposta foi investigado sistemicamente. As variáveis foram codificadas em nível de -1,4142, -1, 0, +1 e +1,4142. A concepção dos experimentos é apresentada na Tabela 5.1. As respostas experimentais foram representadas por equação quadrática da superfície de resposta ou por gráficos que mostram o desenvolvimento dos compostos analisados com o passar do tempo.

Tabela 5.1 Delineamento experimental para os testes de extrusão com variáveis atuais e codificadas para mix de farinhas de aveia (60 %) e arroz (40 %).

Análise	T	R	Temperatura de operação (°C)	Rotação da rosca (rpm)
<b>T1</b>	-1.414	0	73	250
<b>T2</b>	-1	-1	90	150
<b>T3</b>	-1	1	90	350
<b>T4</b>	0	-1.414	130	109
<b>T5</b>	0	0	130	250
<b>T6</b>	0	0	130	250
<b>T7</b>	0	0	130	250
<b>T8</b>	0	0	130	250
<b>T9</b>	0	+1.414	130	391
<b>T10</b>	1	-1	170	150
<b>T11</b>	1	1	170	350
<b>T12</b>	+1.414	0	187	250

### 5.2.2.3 Caracterização

#### 5.2.2.3.1 Perfil de ácidos graxos

A análise cromatográfica para caracterizar o perfil de ácidos graxos das farinhas de aveia e arroz foi realizada segundo o método oficial AOCS Ce 1f-96 (AOCS, 2001).

#### 5.2.2.3.2 Atividade de água ( $a_w$ )

A determinação da atividade de água foi realizada utilizando o ponto de orvalho em um espelho resfriado, com o equipamento marca/modelo Tesco 650. A amostra foi colocada no equipamento e, após estabilização, a leitura foi obtida.

#### 5.2.2.3.3 Extração de lipídios para análise de oxidação

A extração dos lipídios das amostras para a realização das análises foi realizada de acordo com Gutkoski e El-Dash (1999), utilizando o solvente éter de petróleo na proporção 3: 1 (éter:amostra). A amostra e o solvente foram agitados durante 90 minutos. O produto extraído foi centrifugado durante 15 minutos a 2000 g. Sulfato de sódio anidro foi usado para remover traços de água após filtração. O éter de petróleo foi removido da amostra de óleo extraído com rotavapor a 35 °C.

As análises para determinação da estabilidade oxidativa dos extrusados de aveia e arroz foram realizadas nos tempos 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 meses de armazenamento, para determinação dos compostos primários e secundários de rancidez.

#### 5.2.2.4 Determinação de ácidos graxos residuais não oxidados

##### 5.2.2.4.1 Acidez

A determinação da acidez titulável foi realizada de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz em solução normal (hidróxido de sódio 0,1 N) utilizando fenolftaleína como indicador. A análise foi realizada em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

##### 5.2.2.4.2 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres (FFA) foram determinados de acordo com método oficial AOCS Ca 5a-40 e expressos em g/100 g de amostra (AOCS, 2004).

#### 5.2.2.5 Análise de compostos primários de oxidação

#### 5.2.2.5.1 *Peróxidos*

O índice de peróxido foi utilizado como indicador de alterações primárias de rancidez. A análise foi realizada de acordo com o método oficial, AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1997) adaptado para o método de pequena escala testado por Crowe e White (2001).

#### 5.2.2.6 Análise de compostos secundários de oxidação

##### 5.2.2.6.1 *Ácido tiobarbitúrico (TBA)*

O valor de TBA foi determinado como descrito por AOCS (2004), método Cd 19-90, com adaptações.

##### 5.2.2.6.2 *Índice de p-anisidina*

Análise realizada de acordo com o método oficial AOCS Cd 18-20 (AOCS, 2004).

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A degradação oxidativa dos alimentos ocorre devido a fatores que podem estar intrínsecos. A composição em ácidos graxos, principalmente insaturados, facilita enormemente o desencadeamento das reações. Em condições que podem ser relativas ao processo ou ao armazenamento dos produtos finais. A qualidade dos lipídios da aveia é significativamente reduzida durante a deterioração oxidativa e hidrolítica, resultando na formação de sabor amargo, ardente ou de sabor rancificado. Essas mudanças raramente ocorrem simultaneamente, e pode-se deduzir que o tratamento térmico inadequado leva a um sabor amargo, enquanto o tratamento térmico excessivamente severo leva ao sabor rancificado (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011). A formação de sabor rancificado durante o armazenamento de produtos de aveia está fortemente relacionada à oxidação de ácidos graxos insaturados (LEHTINEN; KAUKOVIRTA-NORJA, 2011).

#### 5.3.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos das farinhas de aveia e arroz foi analisado, e os mesmos estão apresentados na Tabela 5.2. A farinha de aveia foi obtida da forma integral, ou seja, é composta de germe, endosperma e farelo. A farinha de arroz teve o germe e o farelo retirados, utilizando-se somente o endosperma amiláceo.



Tabela 5.2 Composição em ácidos graxos do óleo da farinha de aveia obtida de forma integral e da farinha de arroz obtida de forma refinada.

<b>Perfil de ácidos graxos (g/100 g)</b>			
<b>Ácidos graxos</b>		<b>Farinha de aveia</b>	<b>Farinha de arroz</b>
<b>Ácido</b>	<b>11-14-Eicosadienoico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C20:2 (n-6)</b>		
	<b>Ácido butírico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>Ácido C13:0 Tridecanoico</b>	-	-
	<b>Ácido undecanóico C11:0</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 10:0 – Ácido cáprico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 12:0 – Ácido láurico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 14:0 – Ácido mirístico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 14:1 – Ácido miristoleico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 16:0 – Ácido palmítico</b>	1.38	0.35
	<b>C 16:1 – Ácido palmitoléico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 18:0 – Ácido esteárico</b>	0.16	< 0.10*
	<b>C 18:1 – Ácido oleico</b>	2.93	0.29
	<b>C 18:2 – Ácido linoléico</b>	3.00	0.26
	<b>C 18:3n3 – Ácido linolênico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 20:0 – Ácido araquídico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 20:1</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 20:3n6 – Ácido cis-8, 11, 14-eicosatrienoico</b>	-	-
	<b>C 20:3n3 – Ácido cis-11, 14, 17-eicosatrienoico</b>	-	< 0.10*
	<b>C 20:4 – Ácido araquidônico</b>	-	-
	<b>C 20:5 – Ácido eicosapentaenoico</b>	-	-
	<b>C 22:0 – Ácido behênico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 22:1</b>	-	< 0.10*
	<b>C 24:0 – Ácido lignocérico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 24:1 – Ácido nervônico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 6:0 – Ácido caprílico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 8:0 – Ácido caprílico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C15 – Ácido pentadecanóico</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 15:1 – Ácido pentadecenóico</b>	< 0.10*	-
	<b>C 17:0</b>	< 0.10*	< 0.10*
	<b>C 22:2 – Docosadienoico (Ômega 6)</b>	< 0.10*	< 0.10*

<b>C 22:6 – Docosaheptaenóico</b> <b>(Ômega 3)</b>	-	-
<b>C 23:0 – Ácido tricosaenóico</b>	< 0.10*	< 0.10*

\* Menor que o limite de quantificação.

A aveia apresenta uma distribuição diferenciada em relação aos lipídios quando comparada aos demais cereais. O germe conta com a menor proporção e mais que 90 % são encontrados no endosperma. A maior parte destes lipídios são neutros com pequenas quantidades de glicolipídios e fosfolipídios (YOUNGS, 1986).

Os três ácidos graxos mais abundantes presentes na farinha de aveia foram o palmítico (C 16:0), oleico (C 18:1) e o linoleico (C18:2), somando cerca de 90 % do total dos ácidos graxos. Os ácidos graxos saturados que apareceram em maior quantidade foram esteárico (C 18:0) e palmítico (C 16:0). Resultados semelhantes foram observados por Youngs (1986). A composição de lipídios na aveia é favorecida pelo alto teor de ácidos graxos insaturados como o linoléico, considerado essencial para a nutrição humana, sendo o mais abundante. Por outro lado, essa composição contribui para a frágil estabilidade dos produtos de aveia e para a formação de compostos indesejáveis (GALLIARD, 1983).

Já no que diz respeito à farinha de arroz refinada analisada, percebe-se que os principais ácidos graxos são o ácido palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Mano et al. (1999); Taira e Itani (1988) encontraram os mesmos ácidos graxos citados como principais, contudo em concentrações significativamente superiores por terem analisado arroz integral. Da mesma forma que a aveia, o arroz contém porções de ácidos graxos insaturados importantes para processo fisiológicos, contudo concentrações significativamente inferiores que provavelmente apresentem pouca influência sobre as reações de oxidação.

### 5.3.2 Atividade de água

Outra característica que pode influenciar no desempenho oxidativo dos lipídios de uma matriz alimentícia, é a atividade de água (BERSET; CUVÉLIER, 1996; HAMILTON et al., 1983; SIMS; FIORITI, 1980). Esta, é diretamente influenciada pelo uso de menores taxas de compressão e maiores velocidades de rosca durante o processo, também podendo interferir favoravelmente no aumento da estabilidade no armazenamento dos produtos extrusados.

Dados experimentais permitiram verificar que as menores velocidades do processo de oxidação dos lipídios se observam para

valores de atividade da água compreendidos entre 0,2 e 0,3 (BERSET; CUVELIER, 1996). A velocidade de oxidação aumenta para valores inferiores e muito próximos de zero (estado de desidratação), ou superiores. O primeiro caso pode explicar-se pela formação de canais na matriz como resultado da eliminação de água, através dos quais é favorecida a migração do oxigênio. O segundo resulta provavelmente do favorecimento de reações de oxidação enzimática e da capacidade de mobilização de metais de transição (pró-oxidantes) pela água (BERSET; CUVELIER, 1996).

A Tabela 5.3 ilustra os valores de  $a_w$  encontrados para os doze testes de extrusados à base de aveia e arroz. E, de acordo com a equação de regressão (Equação 5.1), é possível perceber que a  $a_w$  variou em função da temperatura e rotação do processo de extrusão. Sendo o coeficiente de determinação  $R^2=0,94217$  e a falta de ajuste não significativa ( $p>0,05$ ). Com o aumento da rotação e da temperatura de processo, a atividade de água diminuiu. Isso deve-se principalmente à evaporação de água na saída da extrusora. Contudo, provavelmente nenhum valor encontrado seria o responsável pelo desenvolvimento da rancificação.

Equação 5.1

$$a_w = -0,011 R^2 - 0,0025RT$$

Tabela 5.3 Resultados para análise de atividade de água ( $a_w$ ) encontrados para os extrusados à base de aveia (60 %) e arroz (%) processados variando a temperatura e a rotação da rosca.

<b>Atividade de água (<math>a_w</math>)</b>	
<b>Teste</b>	<b><math>a_w</math></b>
<b>T1</b>	0,45
<b>T2</b>	0,32
<b>T3</b>	0,43
<b>T4</b>	0,28
<b>T5</b>	0,38
<b>T6</b>	0,36
<b>T7</b>	0,35
<b>T8</b>	0,36
<b>T9</b>	0,41
<b>T10</b>	0,31
<b>T11</b>	0,41
<b>T12</b>	0,37

### 5.3.3 Acidez total e ácidos graxos livres

A determinação da acidez total e ácidos graxos livres em alimentos é bastante importante tendo em vista que através delas, podem-se obter dados valiosos na apreciação do processamento e do estado de conservação dos alimentos. Como a hidrólise lipídica ocorre mais rapidamente do que a de proteínas ou carboidratos, o índice de acidez é um indicador sensível de deterioração incipiente de grãos armazenados e seus produtos (CHRISTENSEN, 1974).

O valor do índice de acidez aumenta com a incidência de processos oxidativos porque durante a oxidação maior quantidade de ácidos graxos livres é formada, não sendo possível ultrapassar o valor de 2,0 % em ácido oleico (OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2006). Esta medida evidencia o estado de conservação da fração lipídica do alimento, pois avalia a qualidade de ácidos graxos provenientes dos processos oxidativos. Trata-se de uma variável que relaciona os aspectos de qualidade da matéria-prima, do processamento e do armazenamento do alimento (TIRITAN; BEUX, 2006).

Os teores de acidez encontrados, entre os tempos 0 e 1 tiveram uma pequena queda para todos os testes em análise. Posteriormente, no período que se estendeu do tempo 1 para o tempo 2 meses, apresentou aumento mais pronunciado, como observado na Figura 5.1 e Tabela 5.4. Este aumento, provavelmente é consequência da hidrólise dos triacilgliceróis, que leva ao aumento da acidez devido à liberação de ácidos graxos. Os valores mantiveram oscilando um pouco, contudo não ultrapassaram os 2,0 % estabelecidos para produtos com qualidade. Dentre os testes analisados, foi possível perceber a interferência da temperatura e da rotação da rosca no desenvolvimento da acidez. As altas temperaturas exerceram influência, contudo a rotação ou o tempo de residência em que o material foi processado dentro da extrusora, estando em contato com as altas temperaturas, também foi decisivo para o maior desenvolvimento da acidez.

Figura 5.1 Efeito do tempo no desenvolvimento da acidez em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

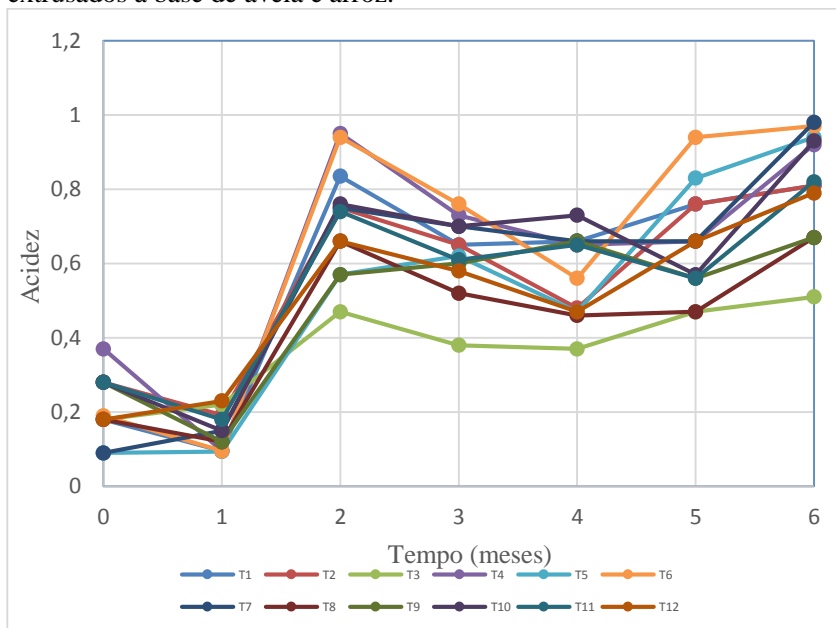


Tabela 5.4 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento da acidez em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

Tempo	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
0	0,18	0,28	0,18	0,37	0,09	0,19	0,09	0,18	0,28	0,28	0,28	0,18
1	0,10	0,19	0,22	0,10	0,09	0,10	0,15	0,12	0,12	0,15	0,18	0,23
2	0,84	0,75	0,47	0,95	0,57	0,94	0,75	0,66	0,57	0,76	0,74	0,66
3	0,65	0,65	0,38	0,73	0,62	0,76	0,7	0,52	0,6	0,7	0,61	0,58
4	0,66	0,48	0,37	0,65	0,47	0,56	0,66	0,46	0,66	0,73	0,65	0,47
5	0,76	0,76	0,47	0,66	0,83	0,94	0,66	0,47	0,56	0,57	0,56	0,66
6	0,81	0,81	0,51	0,92	0,94	0,97	0,98	0,67	0,67	0,93	0,82	0,79

Com relação aos valores encontrados para ácidos graxos livres, conforme a Figura 5.2 e Tabela 5.5, dentre os testes analisados, os que apresentaram comportamento diferenciado, com a maior concentração de AGL foram os testes T9 e T11, a partir do tempo 2. Estes foram processados respectivamente a 130 °C e 388 rpm e a 170 °C e 350 rpm.

Seguiram a mesma tendência os T3 e T10. Contudo, os demais testes apresentaram menores evoluções nesta composição. De acordo com Sharma, Chauhan e Agrawal (2004), os métodos de estabilização e o período de armazenamento afetam significativamente a taxa de produção de ácidos graxos livres. Se não for inativada, a lipase hidrolisa os lipídios de aveia, o que resulta na liberação de ácidos graxos livres (AGL) e glicerol (MATLASHEWSKI et al., 1982). Assim, um aumento da quantidade de AGL liberada a partir de aveia durante o armazenamento fornece informações sobre o potencial desenvolvimento da rancidez hidrolítica (JENSEN; RISBO, 2007). Este aumento no teor de AGL do farelo pode ser atribuído à presença de atividade lipolítica residual da enzima lipase, que aumentou em condições favoráveis durante o armazenamento ou não foi devidamente inativada. A capacidade da extrusora para inativar as enzimas hidrolíticas da gordura do farelo de arroz também foi relatada anteriormente por Randall et al. (1985).

Em Head et al. (2011), observaram níveis estáveis de ácidos graxos livres em grãos de aveia processados comercialmente com vapor superaquecido e armazenados a 21 e 38 °C durante 24 e 12 semanas, respectivamente. Esses resultados sugeriram que não houve rancidez hidrolítica durante os períodos de armazenamento testados, o que poderia confirmar que a lipase de aveia foi completamente inativada com vapor superaquecido e pelo processamento comercial.

Figura 5.2 Efeito do tempo no desenvolvimento dos ácidos graxos livres em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

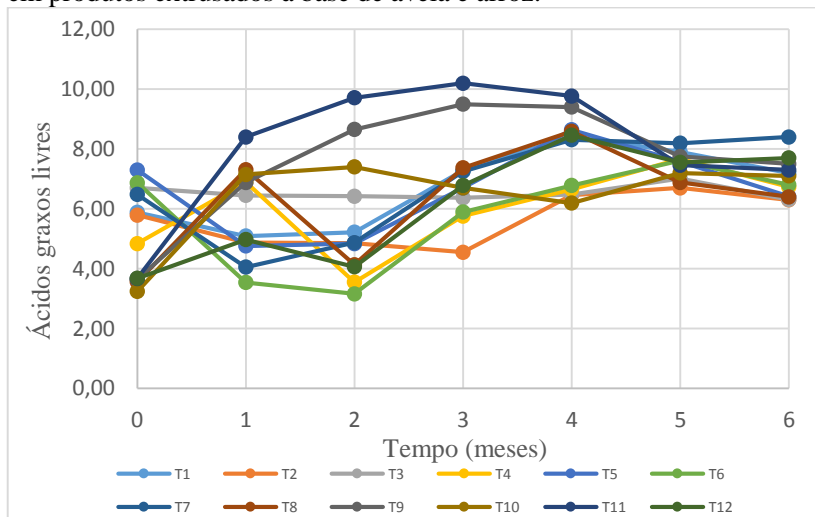


Tabela 5.5 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de ácidos graxos livres em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

Tempo	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
0	5,88	5,79	6,70	4,84	7,30	6,87	6,48	3,56	3,64	3,24	3,67	3,68
1	5,09	4,87	6,45	6,90	4,76	3,54	4,05	7,31	6,88	7,15	8,40	4,97
2	5,22	4,85	6,42	3,55	4,84	3,16	4,87	4,13	8,65	7,40	9,71	4,06
3	7,28	4,55	6,37	5,76	6,7	5,89	7,25	7,37	9,50	6,70	10,2	6,78
4	8,43	6,46	6,48	6,65	8,64	6,78	8,31	8,59	9,40	6,19	9,77	8,46
5	7,90	6,70	7,01	7,67	7,58	7,61	8,19	6,88	7,75	7,20	7,46	7,55
6	7,20	6,30	6,31	6,73	6,41	6,80	8,40	6,40	7,50	7,10	7,30	7,70

### 5.3.4 Análise dos produtos primários de oxidação

Os produtos primários da oxidação de lipídios são compostos produzidos nas etapas de iniciação e propagação desse processo. Por se tratarem dos primeiros produtos eles podem aparecer precocemente na oxidação de lipídios. Entretanto, durante as etapas mais avançadas, as concentrações desses compostos diminuem, bem como suas taxas de formação que se tornam mais lentas do que as de decomposição.

#### 5.3.4.1 Peróxidos

A oxidação dos lipídios consiste em uma série de reações auto catalíticas que produzem inúmeros compostos (MARMESAT et al., 2009). Os primeiros compostos são os hidroperóxidos conjugados, estando a sua formação relacionada com a susceptibilidade à oxidação dos ácidos graxos e com os níveis de antioxidantes presentes na gordura (CASAL et al., 2010).

A determinação do índice de peróxidos para os produtos extrusados em estudo, mostrou que os testes processados em temperaturas mais elevadas apresentaram maiores concentrações de peróxidos. As rotações de rosca mais elevadas também apresentaram influência significativa, devido à maior dissipação de calor que ocorre devido ao maior cisalhamento, efeito da velocidade. Desta forma, ocorreu uma maior conversão dos ácidos graxos em hidroperóxidos (Figura 5.3 e Tabela 5.6). A variação encontrada no tempo 0 foi entre traços para os testes processados em menores temperaturas como T1 e T2 e 39,22 meq peróxidos/1000 g para o T12 no tempo 3.

É possível verificar que para todos os testes (T1 a T8), processados a temperaturas menores, o índice de peróxidos aumenta pouco com o passar do tempo. Já para os testes T9 a T12, ocorreu aumento de peróxidos

mais pronunciado. Sendo neste último caso os produtos processados à temperaturas superiores à 130 °C. Contudo, a partir do tempo 4 foi observada uma redução destes valores.

Gutkoski e El-Dash (1999), encontraram resultados semelhantes, onde os níveis de peróxidos variaram de apenas traços para aveia não processada, mesmo após 126 dias de armazenamento, a 64,36 mmoles de peróxidos/kg nos produtos extrusados a 162,4 °C no tempo 126 dias de armazenamento.

Poskocilova, Vierecklova e Holas (1988), verificaram que extrusados de aveia podem ser armazenados por 1,5 mês sem perda de qualidade. Contudo, se submetidos a operações como moagem ou tostagem, a qualidade dos produtos reduz significativamente. Paralelamente ao constado acima, a moagem da aveia faz com que a sua superfície de contato com a luz e oxigênio fosse aumentada, assim como aumentada a sua umidade.

Segundo Mustakas et al. (1970), os limites mínimos de peróxidos para que sejam satisfeitos os requerimentos de estabilidade de produtos extrusados são de 20 mmoles/kg de óleo. Se este valor for considerado como o de corte, os testes T1 a T8 não entraram em processo oxidativo. Já os testes T9 a T12, após o tempo 2, mostram alteração da estabilidade oxidativa dos produtos.

Com estes resultados pode-se observar que o tratamento de farinhas de cereal, especialmente as que possuem maior concentração de lipídios como a aveia, tem maior estabilidade quando processadas em temperaturas abaixo de 130 °C em extrusora dupla rosca. Em temperaturas superiores, o desencadeamento das reações de formação de peróxidos se dão muito rapidamente. Gutkoski e El-Dash (1999) concluíram que a temperatura ideal de processo seria abaixo de 120 °C em extrusora monorosca, independente da umidade, sendo que o aumento de peróxidos deveu-se à degradação dos lipídios pelas temperaturas usadas no extrusor.

Oda et al. (1988), compararam níveis de peróxidos para aveia em grãos e aveia processada por extrusão, armazenadas a 4 °C. Após 10 dias, os índices de peróxidos foram de traços, 13,2 e 9,6 μmoles/kg de óleo para a matéria-prima em grãos, e ela extrusada a 140 °C e 170 °C, respectivamente. Após 12 meses de armazenamento a matéria-prima continuou apresentando apenas traços enquanto que nas amostras extrusadas a 140 e 170 °C, os valores foram de 31,3 e 32,8 μmoles de peróxidos/kg de óleo respectivamente.



Figura 5.3 Efeito do tempo na concentração de peróxidos dos produtos extrusados de aveia e arroz.

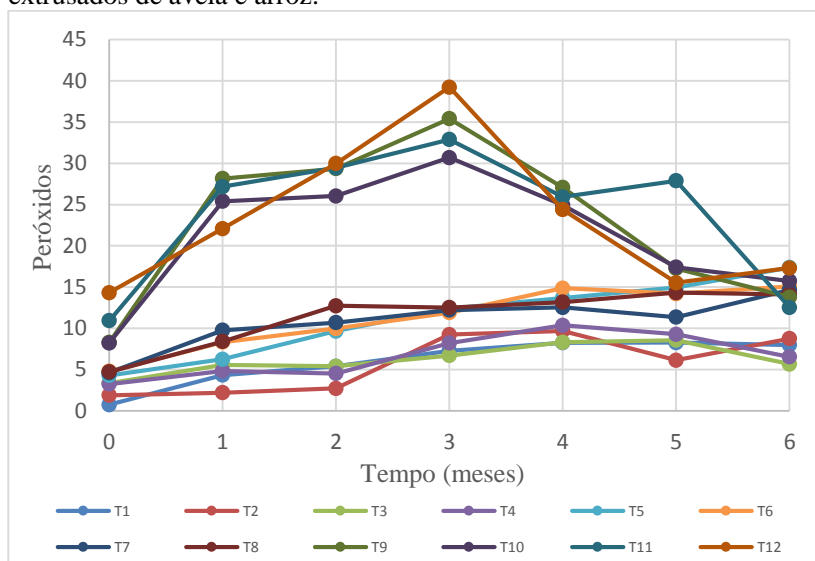


Tabela 5.6 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de peróxidos em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

Tempo	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
0	0,75	1,89	3,36	3,25	4,29	4,8	4,62	4,73	8,29	8,24	10,93	14,33
1	4,34	2,20	5,56	4,85	6,25	8,34	9,77	8,42	28,15	25,39	27,17	22,09
2	5,41	2,73	5,41	4,53	9,68	9,99	10,69	12,73	29,35	26,03	29,45	29,97
3	7,28	9,25	6,7	8,22	12,4	11,9	12,22	12,53	35,41	30,7	32,89	39,22
4	8,26	9,70	8,32	10,37	13,68	14,86	12,55	13,18	27,07	24,94	25,92	24,40
5	8,27	6,14	8,56	9,29	14,95	14,21	11,35	14,33	17,25	17,40	27,88	15,52
6	7,98	8,76	5,67	6,54	17,37	15,09	14,66	14,12	13,78	15,75	12,55	17,31

### 5.3.5 Análise de produtos secundários de oxidação

Os peróxidos, produtos primários de oxidação, são intermediários instáveis, sobretudo a temperaturas elevadas ou em presença de metais de transição. No decurso da sua decomposição produzem-se compostos de natureza muito diversa (aldeídos, cetonas, hidroxiácidos, hidrocarbonetos, polímeros), os quais são genericamente designados

produtos secundários. Muitos destes compostos de degradação possuem um odor desagradável, enquanto que os peróxidos são incolores e inodoros (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Essas reações podem gerar centenas de compostos distintos, tanto voláteis quanto não voláteis, a partir da oxidação de lipídios nos alimentos. Como é impossível medir todos esses compostos ao mesmo tempo, estes métodos costumam visar à análise de um composto individual ou de uma classe de compostos.

#### 5.3.5.1 Índice de anisidina

Outro indicador da oxidação de lipídios é o teste de anisidina, que é usado para estimar a quantidade de aldeídos  $\alpha$ - e  $\beta$ -insaturados (principalmente 2-aquenais e 2,4-dienais), produtos de oxidação secundária, encontrados em gorduras e óleos (O'KEEFE; PIKE, 2010).

A grande variabilidade dos valores de índice de peróxido pode ser explicada pelo fato de que esta análise mede apenas os compostos primários de oxidação e que possui a tendência de queda, quando ocorre o aparecimento de compostos secundários, que podem ser determinados por outros índices. Dentre eles, pode-se citar o índice de anisidina que, além de não possuir legislação específica, apresenta alta complexidade de execução e é pouco utilizado como análise de rotina (O'BRIEN, 2004).

Enquanto os produtos primários da rancidez oxidativa, os hidroperóxidos, são inodores e insípidos, os seus produtos de decomposição secundários, como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos, normalmente contribuem para o desenvolvimento de sabor desagradável (GUTKOSKI; EL-DASH, 1999). O método de p-anisidina, apesar de ser uma determinação mais empírica, está bem relacionado com o nível de produtos de oxidação secundários (CASAL et al., 2010).

Os valores encontrados para o índice de anisidina, para as amostras de extrusado, mostra uma evolução contrária aos valores de peróxidos, o que confirma degradação de parte dos compostos oxidados em substâncias voláteis (Figura 5.4).

Para os teste T1 a T8, não ocorreu mudanças significativas nos valores de anisidina. Isso pois, como verificado na Figura 5.3 e Tabela 5.7, o conteúdo de peróxidos não variou significativamente. Contudo, para os testes T9 a T12, a partir do tempo 4, o valor de anisidina apresentou aumento significativo. A redução observada de triacilgliceróis oxidados poderia ser explicado pela degradação dessas substâncias para produzir compostos voláteis de baixa massa molecular. Esta afirmação está de acordo com valores médios da p-anisidina, relatados na Fig. 5.4,



Tabela 5.7 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de anisidina em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

Tempo	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
0	7,02	5,44	4,44	2,85	5,86	5,98	6,34	5,91	9,61	10,27	10,88	11,62
1	5,99	5,29	8,03	5,58	4,32	9,88	6,57	5,50	11,31	8,34	9,44	11,9
2	3,37	9,44	4,92	3,68	6,75	7,34	8,54	9,98	11,49	17,23	10,34	11,44
3	5,82	7,28	5,37	5,78	9,56	7,56	10,55	12,83	18,99	19,36	14,27	12,22
4	4,58	5,36	3,65	7,19	8,78	8,77	8,66	7,23	25,25	30,51	25,89	29,74
5	3,61	4,45	3,39	4,11	11,87	9,88	12,45	9,42	37,87	33,98	33,56	42,78
6	5,82	4,87	5,49	6,50	9,13	11,25	8,11	6,56	56,34	51,67	51,4	57,54

### 5.3.5.2 TBA

Quase todo tipo de alimento tem sido reportado como portador de malonaldeído (e peróxidos). Alimentos mais preocupantes são os produtos desidratados, as carnes cozidas (não curadas), as carnes estocadas e as gorduras animais e vegetais usadas na fritura industrial (ADDIS, 1986). Resultados significativos do teste de TBA são somente obtidos pela comparação de amostras de um material único em diferentes estágios de oxidação (GRAY, 1978). A quantificação do malonaldeído (MDA), produto tóxico que surge da degradação dos ácidos graxos, é utilizada como importante marcador na avaliação do dano oxidativo em alimentos (DOTAN, 2004).

O valor de TBA acompanha o desenvolvimento de peróxidos. Ou seja, quando há formação de malonaldeído ocorre o consumo de peróxidos. Sendo que o processo fica mais acelerado, como no caso do valor de anisidina, para as amostras que foram processadas em temperaturas superiores a 130 °C, como é o caso dos T11 e T12 (Figura 5.5 e Tabela 5.8).

Figura 5.5 Efeito do tempo na concentração d TBA para extrusados de aveia e arroz.

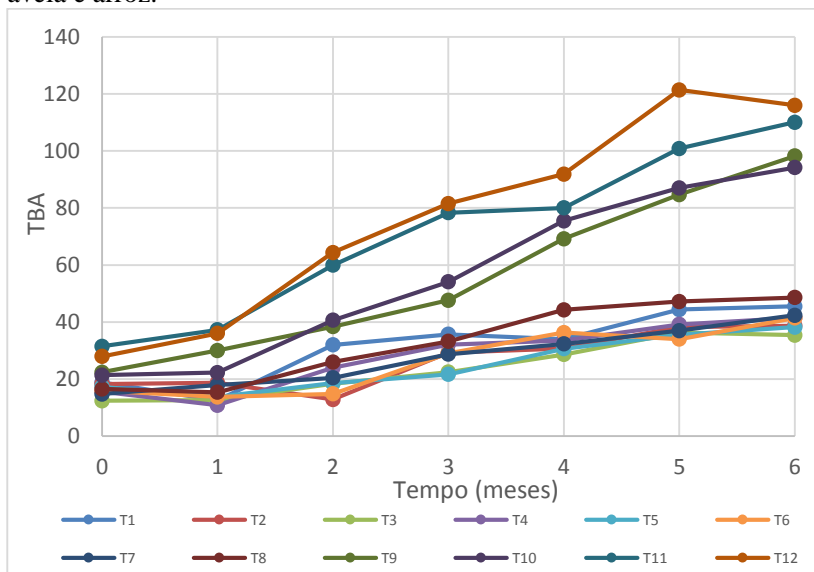


Tabela 5.8 Valores encontrados para o efeito do tempo no desenvolvimento de TBA em produtos extrusados à base de aveia e arroz.

Tempo	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
0	18,81	18,27	12,36	15,54	17,29	15,87	14,76	16,56	22,35	21,35	31,44	27,92
1	12,56	18,73	12,60	10,80	13,79	13,71	17,88	15,33	29,98	22,24	37,25	36,00
2	31,98	12,84	18,36	23,94	18,59	14,77	20,42	25,98	38,39	40,60	59,92	64,36
3	35,68	29,23	22,43	32,10	21,66	29,02	28,70	33,21	47,64	54,11	78,36	81,54
4	33,91	30,72	28,63	33,48	30,64	36,29	32,32	44,28	69,21	75,49	80,01	91,86
5	44,37	38,24	36,28	39,14	35,56	33,98	36,96	47,17	84,68	87,03	100,83	121,40
6	45,49	38,70	35,40	41,50	38,19	41,42	42,33	48,56	98,23	94,16	110,08	116,02

#### 5.4 CONCLUSÕES

A aveia e o arroz apresentam uma série de ácidos graxos insaturados, sendo o linoleico o principal representante. Contudo, no arroz estão presentes em pequenas quantidades, enquanto que na aveia as quantidades são mais significativas, sendo os principais responsáveis

pelos problemas de rancificação deste cereal. Durante o processamento através de extrusão do mix de farinhas de aveia e arroz, a temperatura foi a variável que mais interferiu na limitação do tempo de armazenamento quanto à estabilidade oxidativa. As temperaturas durante o processo de extrusão, que minimizam os problemas de oxidação, são inferiores a 130 °C. As alterações primárias e secundárias da rancidez oxidativa de produtos extrusados de aveia e arroz podem ser avaliadas através de indicadores como a acidez, o índice de peróxidos, índice de p-anisidina, contudo, a avaliação através da análise dos compostos voláteis traria resultados mais claros.

## 5.5 REFERÊNCIAS

ADDIS, P. B. Occurrence of lipid oxidation products in foods. **Food and Chemical Toxicology**, v. 24, n. 10–11, p. 1021–1030, out. 1986.

AOCS. **AOCS Official Method Cd 8-53**. Champaign American Oil Chemists' Society, 1997.

AOCS. **AOCS Official Method Ce 1f-96 - Determination of cis- and trans- Fatty Acids in Hydrogenated and Refined Oils and fats by capillary GLC**. Washington, D.C, 2001.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.

ARTZ, W. E.; RAO, S. K. Lipid oxidation in extruded products. In: PARLIMENT, T. H.; MORELLO, M. J.; MCGORRIN, R. J. (Eds.). . **Thermally generated flavors**. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. p. 296–311.

BERSET, C.; CUVELIER, M.-E. Revue: méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et mesure du pouvoir antioxydant. **Sciences des Aliments**, v. 16, p. 219–245, 1996.

BRATT, K. et al. Avenanthramides in oats (*Avena sativa* L.) and structure–antioxidant activity relationships. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 594–600, jan. 2003.

CAPONIO, F. et al. Effect of kneading and baking on the degradation of the lipid fraction of biscuits. **Journal of Cereal Science**, v. 48, n. 2, p. 407–412, set. 2008.

CASAL, S. et al. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2972–2979, out. 2010.

CHRISTENSEN, C. M. **Storage of Cereal Grain and their Products**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemists, 1974.

COLLINS, F. W.; MCLACHLAN, D. C.; BLACKWELL, B. A. Oat phenolics: avenaluminic acids, a new group of bound phenolic acids from oat groats and hulls. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 2, p. 184–189, 1991.

CROWE, T. D.; WHITE, P. J. Adaptation of the AOCS official method for measuring hydroperoxides from small-scale oil samples. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 12, p. 1267–1269, dez. 2001.

DIMBERG, L. H.; THEANDER, O.; LINGNERT, H. Avenanthramides – a group of phenolic antioxidant in oats. **Cereal Chemistry**, v. 70, p. 637–641, 1993.

DOTAN, Y. Lipid peroxidation can not be used as a universal criterion of oxidative stress. **Progress in Lipid Research**, v. 43, n. 3, p. 200–227, maio 2004.

DUVE, K. J.; WHITE, P. J. Extraction and identification of antioxidants in oats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 6, p. 365–370, 1991.

EKSTRAND, B. et al. Lipase activity and development of rancidity in oats and oat products related to heat treatment during processing. **Journal of Cereal Science**, v. 17, n. 3, p. 247–254, maio 1993.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION). **World Agriculture: Towards 2015/2030**. Roma, 2002.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 4, n. 7, p. 220–225, jul. 1993.

GALLIARD, T. Rancidity in cereal products. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.). **Rancidity in foods**. London: Applied Science, 1983. p. 109–130.

GOMES, T.; CAPONIO, F.; DELCURATOLO, D. Fate of oxidized triglycerides during refining of seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 4647–4651, jul. 2003.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 6, p. 539–546, 1978.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. A. Effect of extrusion process variables on physical and chemical properties of extruded oat products. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 54, n. 4, p. 315–325, 1999.

HAMILTON, R. J. et al. **Rancidity in Foods**. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.). London: Applied Science Publishers LTD, 1983. p. 1.

HEAD, D. et al. Storage stability of oat groats processed commercially and with superheated steam. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 261–268, jan. 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos Brasília**, 2005.

JENSEN, P. N.; RISBO, J. Oxidative stability of snack and cereal products in relation to moisture sorption. **Food Chemistry**, v. 103, n. 3, p. 717–724, jan. 2007.

KADAN, R. S.; BRYANT, R. J.; MILLER, J. A. Effects of milling on functional properties of rice flour. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 4, p. E151–E154, maio 2008.

LÁSZTITY, R. Oat grain—a wonderful reservoir of natural nutrients and biologically active substances. **Food Reviews International**, v. 14, n. 1, p. 99–119, fev. 1998.



LEHTINEN, P. et al. Effect of heat treatment on lipid stability in processed oats. **Journal of Cereal Science**, v. 37, n. 2, p. 215–221, mar. 2003.

LEHTINEN, P.; KAUKOVIRTA-NORJA, A. Oat lipids, enzymes, and quality. In: WEBSTER, F. H.; WOOD, P. J. (Eds.). **Oats: chemistry and technology**. 2. ed. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 2011. p. 143–156.

MADHUJITH, T.; SHAHIDI, F. Antioxidative and antiproliferative properties of selected barley (*Hordeum vulgare* L.) cultivars and their potential for inhibition of low-density lipoprotein (LDL) cholesterol oxidation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5018–5024, jun. 2007.

MANO, Y. et al. Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of Indica and Japonica rices. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 63, n. 4, p. 619–626, 22 jan. 1999.

MARMESAT, S. et al. Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. **Grasas y Aceites**, v. 60, n. 2, p. 155–160, 2009.

MATLASHEWSKI, G. J. et al. Lipase activity in oat flour suspensions and soluble extracts. **Cereal Chemistry**, 1982.

MCKEVITH, B. Nutritional aspects of cereals. **British Nutrition Foundation Nutrition Bulletin**, v. 29, p. 111–142, 2004.

MUSTAKAS, G. C. et al. Extruder-processing to improve nutritional quality, flavor, and keeping quality of full-fat soy flour. **Food Technology**, v. 24, n. 11, p. 102–108, 1970.

O'KEEFE, S. F.; PIKE, O. A. Fat characterisation. In: S. S. NIELSEN (Ed.). **Food analysis**. 4. ed. New York, USA: Springer, 2010. p. 239–261.

O'BRIEN, R. D. Formulating and Processing for Applications. In: **Fats and Oils**. CRC Press Inc, 2004.

ODA, T. et al. Changes in the dietary fiber content of oats with extrusion cooking and their effect on cholesterol metabolism in rats. **Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi**, v. 41, n. 6, p. 449–456, 1988.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593–599, jun. 2006.

PANSAWAT, N. et al. Effects of extrusion conditions on secondary extrusion variables and physical properties of fish, rice-based snacks. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 4, p. 632–641, maio 2008.

PETERSON, D. M. Oat tocopherols: concentration and stability in oat products and distribution within the kernel. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 21–24, 1995.

POSKOCILOVA, H. VIERECKLOVA, M.; HOLAS, J. Extrusion processing of huskless oats. **Mlynsko-Pekarensky Prumysl**, v. 34, n. 7/8, p. 219–222, 1988.

RANDALL, J. M. et al. Rice bran stabilization by extrusion cooking for extraction of edible oil. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 2, p. 361–364, 25 ago. 1985.

SANDRIN, R. et al. Effect of extrusion temperature and screw speed on properties of oat and rice flour extrudates. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 98(9):3427–3436, 2018.

SHARMA, H. R.; CHAUHAN, G. S.; AGRAWAL, K. Physico-chemical characteristics of rice bran processed by dry heating and extrusion cooking. **International Journal of Food Properties**, v. 7, n. 3, p. 603–614, 31 dez. 2004.

SHERWIN, R., E. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 11, p. 809–814, 1978.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94–103, 1999.

SIMS, R. J.; FIORITI, J. A. Handbook of Food Additives. In: FURIA, T. E. (Ed.). **Handbook of Food Additives**. CRC Press Inc, 1980. p. 13.

TAIRA, H.; ITANI, T. Lipid content and fatty acid composition of brown rice of cultivars of the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 460–462, maio 1988.

TIRITAN, M. G.; BEUX, S. Controle da qualidade do óleo de soja degomado. **Synerg Scyent**, v. 1, n. 1–4, p. 306–316, 2006.

VISCIDI, K. A. et al. Complex phenolic compounds reduce lipid oxidation in extruded oat cereals. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 789–796, nov. 2004.

WEBSTER, F. H. Oat utilization: past, present and future. In: WEBSTER, F. H. (Ed.). **Oat Chemistry and Technology**. St. Paul, MN, US: AACC International, Inc., 1986. p. 413–426.

YOUNGS, V. L. Oat lipids and lipid-related enzymes. In: WEBSTER, F. H. (Ed.). **Oats: Chemistry and technology**. St. Paul, MN, US: American Association of Cereal Chemists, Inc., 1986. p. 205–226.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. A aveia é um material que apresenta dificuldades ao ser processado por extrusão, contudo a mistura com farinhas de outros cereais pode facilitar o processo e melhorar as características dos produtos finais.

2. As extrusoras são equipamentos complexos que permitem a sua adequação para a obtenção de diferentes produtos, contornando problemas com matérias-primas e/ou processo.

3. A condição ideal de extrusão para produzir farinhas infantis instantâneas em rosca modificada sob baixa tensão de cisalhamento é de alta pressão foi de 170 °C e 350 rpm.

4. A análise de viscosidade mostrou que os extrusados apresentavam características típicas de mingaus, ou seja, amido gelatinizado; no entanto, a presença de amido parcialmente gelatinizado também foi identificada.

5. Os lipídios da aveia poderiam proteger os grânulos de amido da ação mecânica, explicando a presença de amido não gelatinizado e gelatinizado.

6. As variáveis de processo temperatura e velocidade da rosca afetaram as respostas estudadas, com exceção da WAI (somente a velocidade da rosca afetou esta resposta).

7. O processamento da farinha de arroz/aveia pela técnica de cozimento por extrusão em condições severas preservou o teor de  $\beta$ -glucana, aumentou o teor de fibra solúvel e reduziu a amido total e amido resistente, sugerindo não haver perda de propriedades nutricionais dos alimentos.

8. Uma conversão de fibras dietéticas insolúveis para fibras dietéticas solúveis após um processo de extrusão também foi demonstrada, impactando em propriedades físico-químicas e nutricionais.

9. No geral, a ação mecânica resultou em mudanças mais relevantes do produto final do que os parâmetros térmicos considerando este perfil da rosca. A alta velocidade da rosca deve ser selecionada em situações onde o alto teor de fibra é desejável.

10. As condições de processamento, que mais agravam a rancificação lipídica de produtos extrusados à base de aveia, são as que elevam mais a temperatura e dissipam mais calor, com maiores rotações.

11. Produtos processados à temperaturas superiores à 130 °C apresentaram maiores níveis de oxidação.

12. As condições de processo que resultam nas melhores características em relação ao produto final não são as mesmas que proporcionam a melhor estabilizada oxidativa do mesmo.

13. Estudos futuros devem levar em consideração avaliação de compostos voláteis, como o hexanal, na determinação da oxidação de produtos extrusados.