

ANA PAULA OLIVEIRA MACHADO

**PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE MASSA DE FARINHA
DE ARROZ E DO CONCENTRADO PROTEICO DE ORIZENINA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de
Alimentos, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M149p
2012

Machado, Ana Paula Oliveira, 1986-
Propriedades viscoelásticas de massa de farinha de arroz e
do concentrado proteico de orizenina / Ana Paula Oliveira
Machado. – Viçosa, MG, 2012.
xvi, 69f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Mônica Ribeiro Pirozi.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 60-69

1. Farinha de arroz. 2. Glutelinas. 3. Reologia. 4. Análise
cromatográfica. 5. Alimentos sem glúten. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 664.726

ANA PAULA OLIVEIRA MACHADO

**PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE MASSA DE FARINHA
DE ARROZ E DO CONCENTRADO PROTEICO DE ORIZENINA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de
Alimentos, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*

APROVADA: 22 de fevereiro de 2012

Claudia Regina Vieira

Edimar A. F. Fontes

**Afonso Mota Ramos
(Coorientador)**

**Eduardo Basílio de Oliveira
(Coorientador)**

**Mônica Ribeiro Pirozi
(Orientadora)**

À Deus que me deu a vida.
Bem mais precioso que tenho.
Dedico

“Tu me dizes, eu esqueço;
Tu me ensinas, eu lembro;
Tu me envolves, eu aprendo.”
Benjamin Franklin

AGRADECIMENTOS

Agradeço àqueles que durante esse período contribuíram de alguma forma com esse trabalho:

Primeiramente agradeço à Deus por sua imensa misericórdia e por ter abençoado minha carreira desde o primeiro dia em que pisei em Viçosa;

À minha família, especialmente ao meu pai Milton, minha mãe Dilma, meus irmãos Adriana e Anderson e meu sobrinho Victor por todo apoio durante todos esses anos, e quando estudar aqui era só um sonho;

À minha orientadora, Prof^a Mônica Ribeiro Pirozi, por ter me acolhido em sua equipe, pela orientação e pela amizade;

Aos professores coorientadores Afonso Mota Ramos e Eduardo Basílio de Oliveira pela disponibilidade e por contribuírem com a finalização deste trabalho;

Às professoras membros da banca examinadora, Edimar Aparecida Filomeno Fontes e Claudia Regina Vieira, pelas contribuições e as valiosas ideias finais;

À Pirahy Alimentos pela doação da amostra de farinha de arroz;

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento e Simulação de Processos do DTA/UFV, em especial à Janaína, Márcia e ao Prof. Luis Minim, pela colaboração nas análises reométricas;

Ao pesquisador do CTAA/EMBRAPA-RJ, Dr. Carlos Wanderley Piler de Carvalho, pela colaboração nas análises de DSC;

Aos colegas do Laboratório de Embalagens, em especial ao Fabiano pela colaboração nas análises cromatográficas;

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes, que ouviram e sentiram todas as minhas angústias e alegrias. Obrigada pela companhia e apoio;

Aos amigos do LAFA: Claudia, Natanielli, Flávia, Tatiana, Maradini, David, João Tomaz, Mateus, Adriz e Loren pelas contribuições e pela convivência;

Aos funcionários do DTA/UFV, por sua contribuição direta e indireta na realização deste trabalho, em especial ao saudoso Divino, que nos deixou e mesmo assim está presente nesse trabalho e na minha vida;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

BIOGRAFIA

Ana Paula Oliveira MACHADO, filha de Milton Oliveira MACHADO e Dilma Pio MACHADO, nasceu em Coronel Fabriciano, Minas Gerais em oito de agosto de 1986. Engenheira de Alimentos formou-se em janeiro de 2010, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais. Ingressou no Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos no Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) em março de 2010.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS.....	2
Objetivo Geral.....	2
Objetivos específicos.....	2
CAPÍTULO 1.....	4
REVISÃO DE LITERATURA.....	4
1.1. ARROZ: ASPECTOS GERAIS	4
1.2. FARINHA DE ARROZ.....	6
1.3. PROTEÍNAS DO ARROZ	9
1.3.1 Orizenina	10
1.4. ALIMENTOS SEM GLÚTEN.....	13
1.4.1 Doença celíaca	13
1.4.2 Glúten e panificação	15
1.4.3 Formulações à base de farinha de arroz	16
1.5. PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICAS.....	18
1.5.1 Reologia.....	18
1.5.2 Propriedades térmicas	24
CAPÍTULO 2.....	27
CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E EXTRAÇÃO DE ORIZENINA	27
2.1 INTRODUÇÃO.....	27

2.2	MATERIAL E MÉTODOS	29
2.2.1	Matéria prima	29
2.2.2	Composição da farinha de arroz	29
2.2.3.	Quantificação das proteínas de reserva por SE-HPLC	29
2.2.3.1.	Extração das proteínas poliméricas totais	30
2.2.3.2.	Proteína polimérica extraível	30
2.2.3.3.	Proteína polimérica não extraível.....	30
2.2.3.4.	Determinação das proteínas poliméricas por SE-HPLC	31
2.2.4.	Extração da orizenina	32
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
2.3.2	Quantificação das proteínas poliméricas do arroz por SE – HPLC	36
2.3.3	Avaliação dos métodos de extração de orizenina.....	39
2.4	CONCLUSÃO	41
CAPÍTULO 3.....		42
PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE MASSA DE FARINHA DE ARROZ E DO CONCENTRADO PROTEICO DE ORIZENINA		42
3.1	INTRODUÇÃO.....	42
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	44
3.2.1	Matéria-prima	44
3.2.2	Delineamento Experimental	44
3.2.3	Farinografia	44
3.2.3	Análises Reométricas.....	45
3.2.4	Análise estatística	46
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.3.1	Farinografia	46
3.3.2	Análises Reométricas.....	51
3.4.	Conclusão.....	57

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	59
REFERÊNCIAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção longitudinal de um grão de arroz..	5
Figura 2 - Resposta viscoelástica de um material.....	21
Figura 3 - Curvas de fluência e recuperação para um material elástico ideal, material viscoelástico e líquido viscoso ideal.	22
Figura 4 - Curvas de relaxação de tensão para um sólido elástico, um líquido viscoso, um líquido viscoelástico e um sólido viscoelástico.....	23
Figura 5 - Exemplo de um termograma de DSC.....	26
Figura 6 - Perfil de separação de proteínas totais, extraíveis e não-extraíveis da farinha de arroz por SE-HPLC	32
Figura 7 - Fluxograma de extração de proteínas da farinha de arroz pelo método A	33
Figura 8 - Fluxograma de extração das proteínas da farinha de arroz pelo método B.	34
Figura 9 - Farinogramas de farinha de arroz às temperaturas de (A) 28 °C, (B) 35 °C e (C) 50 °C	48
Figura 10 - Tempo de chegada (A) e tempo de desenvolvimento da massa (B) de farinha de arroz	50
Figura 11 - Farinograma de farinha de trigo à 28 °C.....	51
Figura 12 - Variação dos módulos G' e G'' com a temperatura para farinha de arroz. Farinha de trigo foi usada como referência.....	53
Figura 13 - Variação dos módulo G' em diferentes temperaturas para orizenina A e B. Farinha de trigo foi usada como referência.	53
Figura 14 - Variação do módulo G'' em diferentes temperaturas para orizenina A e B. Farinha de trigo foi usada como referência.	54
Figura 15 - Variação do G' , do G'' e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) para concentrado proteico de orizenina (método A): (a) 28 °C; (b) 35 °C; e (c) 50 °C.....	55
Figura 16 - Variação do G' , do G'' e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) para farinha de arroz: (a) 28 °C e (b) 35 °C e (c) 50 °C	56
Figura 17- Varredura de temperatura na avaliação dos componentes de viscoelasticidade da farinha de arroz(A) e do concentrado proteico de orizenina A (B)	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Aminograma (g/16 g de N) das subunidades de glutelina de arroz (adaptado de SHIH, 2004)	11
Tabela 2 – Distribuição das proteínas poliméricas totais, não-extraíveis e extraíveis por pico e porcentagem da UPP, obtida em SE-HPLC	38
Tabela 3 - Comparação dos métodos de concentração de orizenina.....	40
Tabela 4 - Propriedades de mistura das farinhas de arroz e trigo em diferentes temperaturas determinadas em farinógrafo.	47
Tabela 5 - Resumo do quadro de análise de variância para farinha e temperatura no tempo de chegada (TC).....	49
Tabela 6 - Resumo do quadro de análise de variância para farinha e temperatura no tempo de desenvolvimento da massa (TDM).	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

σ	Tensão normal
τ	Tensão de cisalhamento
ϵ	Deformação normal
δ	Ângulo de fase
η^*	Viscosidade complexa
ω	Frequência de oscilação
DTA	Análises Térmicas Diferenciais
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ETG	Enzima transglutaminase
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TC	Tempo de chegada

TDM	Tempo de desenvolvimento da massa
T _g	Temperatura de transição vítrea
SE-HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão molecular
UPP	Proteínas poliméricas não extraíveis

RESUMO

MACHADO, Ana Paula Oliveira, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. Propriedades viscoelásticas de massa de farinha de arroz e do concentrado proteico de orizenina. Orientadora: Mônica Ribeiro Pirozi. Coorientadores: Afonso Mota Ramos e Eduardo Basílio de Oliveira.

A farinha de arroz é um dos principais substituintes para a farinha de trigo em produtos de panificação sem glúten. Estes produtos são destinados principalmente aos portadores de doença celíaca, que tem como único tratamento efetivo uma dieta livre de glúten. A tecnologia de panificação tem feito uso de vários aditivos e coadjuvantes para viabilizar a produção de pães sem glúten, o que aumenta consideravelmente o preço final do produto. A orizenina, glutelina do arroz, é a proteína mais abundante no endosperma. As propriedades térmicas desta proteína podem ser relacionadas às propriedades reológicas da farinha de arroz, e pode-se supor uma melhoria das características viscoelásticas da massa de farinha de arroz, se esta for processada em temperaturas acima da sua transição vítrea (T_g). No Capítulo 1 do presente trabalho, é apresentado um levantamento bibliográfico, com foco nas características físico-químicas da farinha de arroz, nas alternativas técnicas empregadas para a fabricação de pães sem gluten, nos métodos de extração e características químicas da orizenina, e na relevância dos estudos reométricos para a avaliação de qualidade de panificação da farinha de arroz. No capítulo 2, foram objetivos a avaliação da composição química da farinha de arroz, e da sua composição proteica, por meio da cromatografia líquida por exclusão molecular. Dois métodos para obtenção do concentrado proteico de orizenina foram testados, sendo avaliados quanto ao rendimento de extração obtido e o teor de proteínas totais no concentrado. Na farinha de arroz, carboidratos e proteínas são os componentes presentes em maior quantidade. Pelos resultados foi possível comprovar que a farinha de arroz apresenta predominantemente proteínas poliméricas não extraíveis em sua composição, com 59%. O método de extração proposto por Zarins e Chrastil (1992) teve melhor desempenho na extração de orizenina do que o método de Agboola, Darren e Mills (2005) com degradação de amido, resultando em

maiores rendimento de extração e teor de orizenina no concentrado. Já o capítulo 3 teve como objetivo estudar as propriedades reológicas, expressas como propriedades farinográficas e reométricas, da orizenina e da farinha de arroz, nas temperaturas de 28 °C, 35 °C e 50 °C. Análises da absorção de água e das propriedades de mistura da farinha de arroz de marca comercial foram feitas em farinógrafo Brabender, nas três temperaturas citadas, usando uma amostra de farinha de trigo comercial como referência para os resultados obtidos. As propriedades reométricas da farinha de arroz e dos concentrados proteicos obtidos no capítulo anterior foram determinadas em reômetro de tensão controlada. A absorção de água da farinha de arroz aumentou com a elevação da temperatura de mistura da massa. O aumento da temperatura diminuiu o tempo de chegada (min.) e o tempo de desenvolvimento da massa (min.) de farinha de arroz, sugerindo que temperaturas próximas à T_g favorecem as propriedades de mistura. Com a elevação da temperatura aumentaram também os módulos G' e G'' da massa de farinha de arroz, enquanto para o concentrado proteico de orizenina, principalmente naquele obtida pelo método de Zarins e Chrastil (1992), houve diminuição dos módulos de viscoelasticidade. O comportamento diferenciado da farinha de arroz indica um efeito das características de viscosidade do amido. O comportamento reológico do concentrado proteico de orizenina sugere que o aumento da temperatura pode favorecer a viscoelasticidade. Os resultados indicam que é possível obter massas com características mais adequadas à panificação com o aumento da temperatura de processamento.

ABSTRACT

MACHADO, Ana Paula Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. Viscoelastic properties of dough rice protein and oryzenin concentrate. Advisor: Mônica Ribeiro Pirozi. Co-advisers: Afonso Mota Ramos and Eduardo Basílio de Oliveira.

Rice flour is a major substitute for wheat flour in gluten-free bakery products. These products are mainly intended for patients with celiac disease, who depends solely on a gluten-free diet for their effective treatment. To enable the production of gluten-free bread, the baking technology has used many additives and adjuvants that increase considerably the total costs of the product. The oryzenin, rice glutelin, is the most abundant protein in the endosperm. The thermal properties of oryzenin can be related to the rheological properties of rice flour. An improvement of the viscoelastic properties of rice flour dough could be expected when processing it at temperatures above its glass transition temperature (T_g .) In the first Chapter of the present work, an comprehensive review is presented, focusing in the chemical characteristics of rice flour, the alternative techniques of gluten-free baking products production, the methods for oryzenin extraction, and the relevance of rheometry studies in the evaluation of the baking quality of rice flour. The objectives of the Chapter 2 were to evaluate the chemical composition of the rice flour and to determine its protein composition using size exclusion high performance liquid chromatography. Two distinct methods of oryzenin extraction were evaluated, based on their extraction yield, and the total protein content of the resulting protein concentrate. Results showed that total carbohydrates and proteins were the main components of rice flour. The protein fraction is predominantly composed by unextractable polymeric proteins, with 59 %. The extraction method proposed by Zarins and Chrastil (1992) showed better protein extraction performance than the method proposed by Agboola, Darren and Mills (2005), using starch enzymatic digestion, considering that the former provided higher extraction yields and total protein content. In the Chapter 3, the aim was to investigate the rheological properties of rice flour and the protein concentrates obtained in Chapter 2, using farinography and rheometry, at 28 °C, 35 °C, and 50 °C. Water absorption and the mixing properties of the rice flour were determined

in the Brabender farinograph, under the temperatures described above, using a commercial wheat flour sample as standard for the rice flour results. The rice flour and two protein concentrates were tested in a controlled stress rheometer at temperatures of 28 °C, 35 °C and 50 °C. The water absorption of rice flour increased with the increase of the mixing temperature. It was also observed that the increase in the mixing temperature imparted a decrease in both the arrival time and the dough development time of rice flour, suggesting that temperatures near the T_g may favor its mixing properties. The increase of testing temperature also increased the G' and G'' modules of the rice flour dough, while for both oryzenin concentrates, markedly for that obtained using the method proposed by Zarins and Chrastil (1992), there was a decrease in their viscoelasticity modules. The distinct results obtained for rice flour and protein concentrates indicates an effect of the starch viscosity in the rice flour behavior. The rheological properties of protein concentrates suggest that an increase in the temperature impart an improvement in the dough viscoelasticity. According to these results, it is possible to obtain rice flour dough with adequate baking characteristics by increasing processing temperature.

INTRODUÇÃO

O glúten é a maior fração proteica presente no trigo, cevada e centeio, responsável pelas propriedades de elasticidade e extensibilidade necessárias para produzir pão de boa qualidade. A farinha de arroz é um dos principais substituintes para a farinha de trigo em produtos de panificação sem glúten. Estes produtos têm sido amplamente utilizados na dieta de indivíduos que sofrem com doença celíaca, visto que sua ingestão de glúten causa sérios danos ao intestino (SCIARINI et al., 2008).

O arroz possui atributos únicos, como a facilidade de digestão, sabor suave e baixo potencial alergênico. O baixo teor de proteínas e a inexistência da gliadina, prolamina formadora do glúten no trigo, fazem do arroz um alimento ideal para pacientes que sofrem da doença celíaca, de diarreias crônicas e outras doenças que necessitam de uma dieta com baixo teor de proteínas. A proteína majoritária da farinha de arroz é a orizenina, proteína da classe das glutelinas que representa cerca de 80% das proteínas totais. Tais proteínas são geralmente hidrofóbicas e resistentes ao inchamento, portanto incapazes de produzir massa com as características viscoelásticas necessárias para panificação (LUMDUBWONG e SEIB, 2000).

De acordo com a teoria química dos polímeros, dependendo de sua estrutura todas as macromoléculas amorfas são, acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), viscoelásticas ou elásticas, (VOLLMERT, 1973 e FERRY, 1980 apud LAWTON, 1992). Hosney et al. (1986) sugeriram que o glúten é um polímero amorfo, o que explicaria sua viscoelasticidade, após sua hidratação, à temperatura ambiente. Desta forma, proteínas de outros cereais também poderiam produzir massas viscoelásticas se aquecidas acima de sua T_g . Baseado nessa hipótese, Lawton (1992), reportou que a zeína, proteína de reserva no milho, em misturas acima de sua T_g , formou fibras similares em aparência àquelas formadas pela glutelina do trigo. Essas fibras seriam responsáveis pela viscoelasticidade das massas com zeína e amido.

Para viabilizar a panificação com farinha de arroz tem-se feito uso de ingredientes como hidrocolóides, amidos modificados ou enzimas que proporcionam modificações nas suas propriedades (PEREIRA et al., 2008). Se as propriedades reológicas da massa estiverem relacionadas às propriedades térmicas da farinha e das proteínas, seria possível melhorar as características viscoelásticas da massa de farinha de arroz processando-a em temperaturas acima de sua T_g , de maneira análoga ao glúten do trigo e zeína do milho. Estudos das propriedades de mistura e viscoelásticas da massa de farinha de arroz em condições de temperatura próximas da T_g , portanto, podem contribuir para ampliar o uso da farinha de arroz em produtos de panificação.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar as propriedades reológicas da farinha de arroz e do concentrado protéico de orizenina.

Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente a farinha de arroz, em termos do teor de água, teor de lipídeos, proteína total e cinzas;
- Quantificar as proteínas poliméricas extraíveis, não extraíveis e totais da farinha de arroz, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão molecular (SE-HPLC);
- Comparar dois métodos de extração de orizenina quanto ao rendimento e eficiência de extração;
- Comparar as propriedades viscoelásticas, módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) da farinha de arroz e do concentrado proteico de orizenina realizando ensaios reológicos dinâmicos oscilatórios em três diferentes temperaturas;

- Comparar as propriedades de mistura (tempo de chegada e tempo de desenvolvimento da massa), determinadas em farinógrafo na massa de farinha de arroz e água, em três diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1.1. ARROZ: ASPECTOS GERAIS

O arroz é um dos mais antigos cereais cultivados e um dos mais importantes do mundo, sendo alimento básico para cerca de metade da população mundial. Consumido principalmente na forma de grão cozido, nas últimas décadas vários produtos contendo arroz como ingrediente surgiram no mercado.

Duas espécies diferentes de arroz são as mais cultivadas: *Oryza sativa* e *Oryza glaberrima*, existindo por volta de 22 espécies selvagens. A espécie *Oryza sativa* é originária dos trópicos úmidos da Ásia, mas atualmente é cultivada por todo o mundo, enquanto que a espécie *Oryza glaberrima* tem sido cultivada na África Ocidental nos últimos 3.500 anos (ROSELL e MARCO, 2008).

A composição do grão de arroz depende da cultivar, fatores ambientais e processamento. O grão polido contém em média, 6,73 % de proteínas, 0,89 % de lipídeos e 0,48 % de cinzas (USP, 2008). Composto basicamente de casca, pericarpo, endosperma e gérmen (Figura 1), com uma distribuição de peso de aproximadamente: 1 % a 2 % de pericarpo, gérmen de 2 % a 3 % e endosperma de 89 % a 94 % do peso total do grão (HOUSTON, 1972).

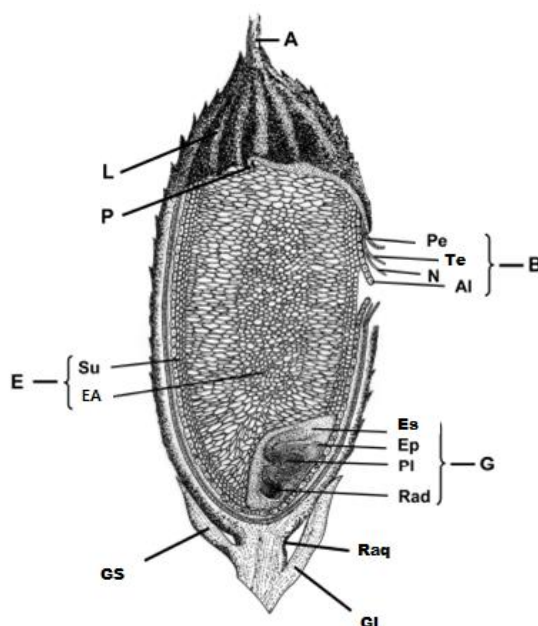


Figura 1 - Seção longitudinal de um grão de arroz. Superior: arista (A), lema (L), palea (P), pericarpo (Pe), tegumento (Te), nucelo (N), aleurona (Al), farelo (B), subaleurona (Su), endosperma amiláceo (EA) e endosperma (E). Inferior: Gluma inferior (GI), Gluma superior (GS), ráquila (RaQ), radícula (Rad), plúmula (Pl), epiblasto (Ep), escutelo (Es), e germinativas (G). (Fonte: adaptado de DECOUR e HOSENEY, 2010).

Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto econômico, quanto social. Os países asiáticos, principalmente a China, são os principais produtores mundiais deste grão (FAO, 2010).

A safra estimada na América do Sul, em 2011, foi de 16 milhões de toneladas e estoques iniciais de 1,4 milhões de toneladas, o que totalizou uma oferta de 17,4 milhões de toneladas frente a uma demanda de 13,3 milhões de toneladas. Ainda pesa contra o setor produtivo um consumo estagnado, o setor estuda a exportação de mais de 800 toneladas, mas a taxa de câmbio favorável a importações aumenta o preço do arroz em dólar dificultando a venda (MEIRA, 2011).

O Brasil é o principal produtor de arroz fora do continente asiático, de acordo com o 3º Levantamento da Safra de Grãos 2011/2012, divulgado pela Conab. A produção nacional de arroz para 2012 foi estimada em aproximadamente, 11.926,6 milhões de toneladas (CONAB, 2011). A produtividade média nacional esperada para a safra 2011/2012 deve ficar

em torno de 4.490 kg/ha. Houve redução na área cultivada devido à dificuldade de comercialização, preços pouco atrativos, aumento no custo de produção e falta de água nos reservatórios (açudes e barragens) em relação aos anos anteriores (CONAB, 2012).

1.2. FARINHA DE ARROZ

Produzida a partir de grãos inteiros e quebrados durante a etapa de beneficiamento, a farinha de arroz contém entre 6 % e 7 % de proteína (SHIH, 2004), e é conhecida por sua fácil digestão no organismo, muito superior a do amido de milho, o que a torna especialmente indicada para alimentos infantis, de idosos e pessoas com necessidades especiais de alimentação.

O arroz, e também sua farinha, por sua elevada capacidade de retenção de água no intestino e fácil assimilação, é um tradicional auxiliar no tratamento de casos de desidratação. A farinha de arroz, quando usada para substituir a gordura dos alimentos, ajuda indiretamente no controle da dieta e, conseqüentemente, na prevenção de problemas cardíacos (FARINHAS, 2008).

Apesar de todos os benefícios socioeconômicos e nutricionais que pode proporcionar, a farinha de arroz está inserida no mercado em quantidades modestas. Não existem dados estatísticos oficiais sobre a produção e o consumo de farinha de arroz. Estima-se que, nos Estados Unidos e no Canadá sejam utilizadas de 13,5 a 18 mil toneladas de farinha de arroz por ano em alguns poucos produtos como alimentos infantis, cereais matinais e produtos extrusados, além de ração animal. Entre 5 % e 10 % do total de farinha de arroz produzida é utilizada em produtos como panquecas, waffles, batter e farinha para empanados ou como parte da formulação de pães, massas de pizza e muffins (ORMENESE e CHANG, 2002).

A farinha de arroz tem sido utilizada também em receitas especiais de produtos alternativos para pessoas alérgicas à proteína do trigo (GALLAGHER, GORMELEY e ARENDT, 2004).

Existem três tipos básicos de farinha de arroz com as seguintes características (ARGUS, 2010):

(1) Farinha de arroz comum ou crua – É a farinha obtida pela moagem pura e simples de grãos recém-beneficiados.

(2) Farinha de arroz estabilizada – É a farinha feita a partir de grãos recém-beneficiados, que passam por um processo térmico onde é feita a estabilização enzimática da mesma.

(3) Farinha de arroz pré-gelatinizada ou pré-cozida – É a farinha produzida a partir de grãos recém-beneficiados que sofrem a pré-gelatinização por meio de extrusão ou tratamento infravermelho. Esta farinha é utilizada como espessante e melhorador de aparência e textura de muitos alimentos, por exemplo, molhos, sopas enlatadas, recheio de tortas etc, sendo favorecida por seu sabor neutro e aparência clara.

Os grãos quebrados são mais utilizados na elaboração de farinha de arroz devido ao seu baixo custo e podem ser moídos usando três métodos diferentes (YEH, 2004):

(1) A moagem úmida consiste em primeiramente umedecer os grãos com água. Depois de removido o excesso de água, os grãos são moídos na presença de água, com o objetivo de reduzir amido danificado. O excesso de água é removido por secagem e a farinha é novamente moída, produzindo farinha de arroz úmida. Esse produto é usado na produção de diferentes especialidades asiáticas como o bolo japonês, bolo taiwanês, alimentos fermentados indianos etc.

(2) A moagem úmida na presença de 0,3 % a 0,5 % de hidróxido de sódio (NaOH) é usada para produção de amido e maltodextrina de arroz e xaropes.

(3) A moagem semi-úmida também envolve condicionamento, drenagem e moagem seca. A farinha semi-seca tem aplicações similares à farinha úmida. Moagem seca também é possível; nesse caso os grãos são reduzidos a tamanhos diferentes. Farinha seca de arroz é usada para panificação, alimento infantil, produtos extrusados e para produção de farinha com alto teor protéico.

O método de moagem empregado também afetará as propriedades funcionais da farinha de arroz. O método e o tipo de moinho irão determinar o tamanho das partículas da farinha de arroz e também a quantidade de dano do amido.

Nishita e Bean (1982) fizeram um estudo comparativo sobre as propriedades de farinhas de arroz obtidas com moinhos diferentes. Moinhos de rolo produziram a farinha de arroz com granulometria média (155 μm), que mostrou bom desempenho na panificação. Em contraste, os moinhos Burr produziram farinha excessivamente grossa (média de 630 μm) que produziu pães de baixa qualidade. O uso de moinhos de martelo levou a produção de partículas mais finas (117 μm) com altos níveis de amido danificado que não são adequados para a panificação, mas que poderia ser usada na produção do bolo.

Kadan et al. (2008) observaram através de imagens de microscopia eletrônica de varredura que moagem realizada em condições severas pode causar algum dano no grânulo de amido da farinha. A moagem em moinhos de pino, por outro lado, produziu poucas partículas finas e com mais partículas de tamanho uniforme afetando, por exemplo, o índice de absorção de água.

Uma operação opcional no caso do grão de arroz polido, mas obrigatória para o arroz integral como matéria-prima, é o tratamento térmico para inativação enzimática, que tem por finalidade assegurar uma vida de prateleira maior para a farinha (FARINHA DE ARROZ, 2007).

A pré-gelatinização de farinha de arroz pode ser obtida em escala industrial por utilização de secagem por atomização, secadores em tambores e por extrusão (CLERICI e EL-DASH, 2008). Os grânulos, assim

obtidos, passam então por uma operação de moagem em moinho de discos, seguido de classificação em peneiras.

1.3. PROTEÍNAS DO ARROZ

Na maioria dos cereais, os tipos e as quantidades de proteínas afetam significativamente o uso final do cereal. O arroz contém em média 7 % de proteínas e, como o trigo, clima e adubação podem ser responsáveis por uma grande variação no conteúdo de proteína (MARTIN e FITZGERALD, 2002).

Proteínas e carboidratos são os maiores componentes do arroz, com aproximadamente 7 % e 80 %, respectivamente (USP, 2008). As proteínas são valiosas por causa de sua propriedade hipoalergênica e elevada qualidade nutritiva (rica em aminoácidos essenciais, principalmente lisina), entre as proteínas de cereais (BEAN e NISHITA, 1985). No entanto, o arroz tem uma quantidade relativamente pequena de proteínas e a maioria delas são muito hidrofóbicas e resistentes ao inchamento em meio neutro (JULIANO, 1985; LUMDUBWONG e SEIB, 2000). A propriedade hipoalergênica e a alta qualidade nutritiva poderiam fazer do concentrado protéico ou do isolado de arroz ingredientes competitivos no mercado alimentício, mas o uso da proteína de arroz nos alimentos é limitado devido à indisponibilidade e desconhecimento de suas propriedades funcionais (JU, HETTIARACHCHY e RATH, 2006).

A proteína dos cereais, de modo geral, é composta por quatro frações de diferentes solubilidades: albumina (solúvel em água), globulinas (solúvel em solução salina), glutelinas (solúvel em ácido e base diluídos) e prolamina (solúvel em solução alcoólica) (OSBORNE, 1907).

Imunoglobulina (cerca de 12 %) e glutelina (cerca de 80 %) são as duas principais frações protéicas de arroz, enquanto albumina (cerca de 5 %) e prolamina (cerca de 3 %) são menores (JULIANO, 1994). O arroz é uma exceção entre os cereais, visto que a maior fração das proteínas do

endosperma dos cereais são geralmente as prolaminas (SHEWRY e HALFORD, 2001).

As classes das glutelinas e globulinas compreendem a maior fração das proteínas de reserva do arroz. A classe das glutelinas é caracterizada por sua natureza polimérica, o que lhe confere elevada massa molar. No arroz, a glutelina possui massa molar variando entre 6×10^4 a $6 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo composta de subunidades ligadas por pontes dissulfeto (TECSON et al., 1971 apud JU, HETTIARACHCHY e RATH, 2006), enquanto a globulina é composta de componentes protéicos de pequena massa molecular ($12\text{--}20 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). A prolamina pode variar sua massa molecular de 10^4 até $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SHEWRY e HALFORD, 2002). Geralmente, a prolamina de arroz tem baixo teor de lisina e de aminoácidos sulfurados (SHIH, 2004).

Comparada ao trigo, o conhecimento das propriedades funcionais das proteínas de reserva do arroz é bastante limitado. A composição das proteínas de reserva do arroz apresenta mais similaridades com as proteínas de legumes que do trigo, cevada e centeio (OSZVALD et al., 2008). Apesar de algumas semelhanças encontradas entre as sequências de aminoácidos das globulinas de arroz e subunidades da glutenina do trigo (KOMATSU e HIRANO, 1992), as proteínas de reserva de arroz não contêm o epítipo tóxico responsável pela doença celíaca e tão pouco as características viscoelásticas do glúten. Este fato é de especial importância do ponto de vista nutricional, mas preocupante em relação à qualidade de panificação.

1.3.1 Orizenina

A orizenina, glutelina do arroz, é a principal proteína de reserva deste cereal. Estudos na proteína nativa são difíceis, porque neste estado ela é extremamente insolúvel, por possuir grande massa molecular e ser muito heterogênea. Orizenina é solúvel em pH menor que 3 e acima de 10, mas não é muito solúvel em ureia ou tampão de lactato de alumínio ou ácido

acético 0.1 mol·L⁻¹ (SHIH, 2004). A orizenina é a principal fração proteica remanescente depois de sucessivas extrações da farinha de arroz com água, solução salina e solução aquosa de álcool (CAGAMPANG et al., 1966).

Os aminoácidos essenciais fenilalanina, tirosina, metionina, cistina, leucina e valina estão presentes nas subunidades de glutelina em maior quantidade, variando de 10 % a 5 % do total (Tabela 1). Histidina, isoleucina, leucina, lisina e treonina também estão presentes nas duas subunidades com teores variando entre 0,1 % a 4,9 % do total (SHIH, 2004).

Tabela 1- Aminograma (g/16 g de N) das subunidades de glutelina de arroz (adaptado de SHIH, 2004)

Aminoácidos	Subunidades de glutelina	
	30 x 10 ³ a 39 x 10 ³ g·mol ⁻¹ (ácida)	19 x 10 ³ a 25 x 10 ³ g·mol ⁻¹ (básica)
Histidina	2,2 – 2,5	2,6 – 2,7
Isoleucina	3,2 – 3,3	4,1 – 4,9
Leucina	6,4 – 7,5	7,0 – 8,5
Lisina	2,2 – 3,0	3,0 – 4,1
Metionina + cistina	0,2 – 1,9	0,1 – 2,4
Fenilalanina + tirosina	10,0 -10,5	10,1 – 10,8
Treonina	2,8 – 3,7	2,5 – 3,7
Valina	5,1 -5,7	5,7 – 7,0

A glutelina do arroz consiste em três subunidades ácidas (α -subunidades) de massa molar variando de 30 x 10³ g·mol⁻¹ a 39 x 10³ g·mol⁻¹, e duas básicas (β -subunidades), com massa entre 19 x 10³ g·mol⁻¹ e 25 x 10³ g·mol⁻¹(SHIH,

2004). Os dois tipos de subunidades são formados pela clivagem de um polipeptídeo precursor de cerca de $57 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; depois estas são polimerizadas e formam a orizenina, macromolécula complexa estabilizada por pontes dissulfídicas e interações hidrofóbicas (SUGIMOTO, TANAKA e KASAI, 1986). Apesar desta habilidade de polimerização ser similar àquela observada nas subunidades da glutenina (fração de glutelina do trigo), o comprimento alcançado pelas proteínas no arroz é menor, e conseqüentemente, a massa de farinha de arroz apresenta baixa viscoelasticidade, não adequada aos processos de panificação (OSZVALD et al., 2008).

1.4. ALIMENTOS SEM GLÚTEN

1.4.1 Doença celíaca

A doença celíaca é uma doença crônica autoimune, causada por uma intolerância à gliadina do trigo e as prolaminas do centeio (secalinas), cevada (hordeínas) e possivelmente aveia (avidinas) (MURRAY, 1999). Murray (1999) concluiu que doença celíaca é o resultado final de três processos: predisposição genética, fatores ambientais e inflamações com base imunológica. Esses fatores culminam em danos à mucosa intestinal.

Os sintomas da doença celíaca variam de uma pessoa para a outra, bem como com a idade do indivíduo, sendo que em alguns podem ser até assintomática. Em adultos, os sintomas mais comuns são: cólicas e dores abdominais, gases no intestino, distensão e inchaço no estômago, diarreia ou constipação (ou ambos), vômitos e úlceras (PERAGINE, 2011).

Estes sintomas, comuns a muitos outros problemas gastrointestinais, é o principal fator para a dificuldade em diagnosticar a doença. Nos Estados Unidos, estima-se que um em cada 133 indivíduos sofram de doença celíaca, mas que apenas um em cada 4.700 casos são corretamente diagnosticados (FASANO et al., 2003). De acordo com a Canadian Celiac Information, o custo anual da falta do diagnóstico correto pode chegar aos US\$ 12,000.00 por pessoa.

Recentes estudos epidemiológicos mostraram que a prevalência da doença tem sido significativamente subestimada (NIEWINSKI, 2008; FASANO e CATASSI, 2001). A prevalência global da doença celíaca é de uma pessoa a cada 250 habitantes (PARADA e ARAYA, 2010). O modelo do icebergue é comumente utilizado para explicar a prevalência de doença celíaca e a prevalência pode ser concebida como a dimensão global do iceberg. Sendo a apresentação sintomática a porção visível, enquanto a assintomática corresponderia à porção submersa do mesmo. Dessa maneira a doença celíaca pode apresentar-se na forma clássica, não-clássica, assintomática e latente (FASANO e CATASSI, 2001).

O diagnóstico, que antes era baseado apenas nos sintomas, ignorava o número de pacientes assintomáticos. A partir da década de 60, testes mais específicos e a biopsia ficaram disponíveis para o diagnóstico e houve um aumento significativo nos casos diagnosticados (GALLAGHER, GORMELEY e ARENDT, 2004).

A biopsia é ainda o diagnóstico definitivo do procedimento investigativo juntamente com os testes sorológicos, possibilitando avaliação apurada da prevalência da doença na população (GREEN, ROSTAMI e MARSH, 2005; DICKEY, 2002). A doença afeta aproximadamente 1 % da população norte americana e 97 % dos casos ainda não foram diagnosticados (CELIAC DISEASE CENTER, 2011).

Uma dieta sem glúten durante toda a vida para indivíduos com doença celíaca é o único tratamento efetivo e com o tempo resulta em recuperação clínica das mucosas (BAI et al., 2007; PERAGINE, 2011). Vários derivados de cereais não são permitidos em uma dieta sem glúten: (i) qualquer pão ou outro alimento feito de trigo, centeio, cevada, triticale, espelta, kamut e farinha de aveia ou ingredientes, e subprodutos feitos desses grãos; (ii) alimentos industrializados que contenham glúten de trigo e derivados como espessantes e enchimentos; e (iii) medicamentos que utilizam glúten como aglutinantes de pílulas ou comprimidos (GALLAGHER, GORMELEY e ARENDT, 2004).

A retirada total do glúten da dieta é extremamente difícil devido à enorme quantidade e variedade dos alimentos que contêm glúten, como pão, massa, pizza ou, macarrão. Além disso, numerosos alimentos contêm fontes “escondidas” de glúten, como molhos, sopas, pudins ou salsichas. Em 1992, no Brasil, foi sancionada a primeira lei que obrigava a declaração da presença de glúten nos rótulos (BRASIL, 1992) e em 2003, outra lei obrigava a declaração de presença ou não de glúten nos rótulos de produtos alimentícios (BRASIL, 2003). Outra dificuldade encontrada são os preços dos alimentos sem glúten, sendo muitas vezes consideravelmente superior aos dos produtos convencionais (ARENDRT et al., 2008 apud HUTTNER e ARENDT, 2010).

1.4.2 Glúten e panificação

O papel dos componentes naturais da farinha na formação das massas, em sua fermentação e no assamento sempre foi tema dominante nas investigações do setor de panificação. O volume do pão, por exemplo, depende do conteúdo de proteína da farinha, da proporção adequada das frações proteicas que formam o glúten, e das características intrínsecas de cada fração (QUAGLIA, 1991).

Quando farinha de trigo e água são misturadas formando uma massa e esta é lavada em água corrente, um resíduo extensível é obtido sendo composto basicamente de água e proteína. Este resíduo é o glúten que, quando seco, contém aproximadamente 75 % a 80 % de proteínas, 5 % a 15 % de amido residual, 5 % a 10 % de lipídeos e uma pequena quantidade de sais minerais (PYLER, 1988).

Segundo Tedrus et al. (2001), dentre as farinhas de cereais, apenas a de trigo forma uma massa viscoelástica capaz de reter o gás produzido durante a fermentação, permitindo sua expansão. As proteínas do glúten do trigo (gliadina e glutenina) são as principais responsáveis pelas propriedades viscoelásticas da massa de trigo e o fator principal na determinação da qualidade de panificação (SANTOS, 2008). Atribui-se às gluteninas a formação de uma rede, cujas fibras retêm as gliadinas (SILVA et al., 2004), as quais são relacionadas às características de extensibilidade da massa formada.

As gliadinas possuem massa molar média de $40 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, tem uma cadeia simples (monomérica) e são extremamente pegajosas quando hidratadas. Possuem pouca resistência a extensão e parecem ser responsáveis pela coesão da massa. As gluteninas são de cadeia ramificada e sua massa molar entre os 10^2 e $3 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Fisicamente, a proteína é elástica, mas não é coesa e confere a massa sua capacidade de resistência à extensão (HOSENEY, 1991).

A matriz do glúten é a maior determinante de importantes propriedades da massa de pão (extensibilidade, resistência à tensão, tolerância à mistura e habilidade de reter gases), sendo responsável pela

retenção dos grânulos de amido e fragmentos de fibras. O glúten é chamado muitas vezes de proteína "estrutural" para panificação.

Devido à amplitude de sua superfície e à sua capacidade de associação o glúten fornece uma massa extensível, com boas propriedades de retenção de gás, conferindo boa estrutura de miolo no pão. A sua ausência muitas vezes resulta em uma massa líquida, que produz pão com uma textura ruim, cor pálida e outros defeitos de qualidade (GALLAGHER, GORMELEY e ARENDT, 2004).

A preparação de massa sem glúten é difícil. A variedade das matérias-primas sem glúten que podem ser utilizadas exige modificações ao processo de produção tradicional (MARCONI e CARCEA, 2001). Com a farinha de arroz, por exemplo, é necessário o uso de alguns tipos de goma, emulsificantes, enzimas e/ou produtos lácteos, para a mistura desejada adquirir características viscoelásticas (DEMIRKESEN et al., 2010). Tais problemas são raramente encontrados durante a fabricação de biscoitos sem glúten, visto que são produtos nos quais o desenvolvimento da rede de glúten é mínimo e indesejável, pois a textura é atribuída à gelatinização do amido (GALLAGHER, 2002 apud GALLAGHER, GORMELEY e ARENDT, 2004).

1.4.3 Formulações à base de farinha de arroz

Na maioria das formulações divulgadas em diversos *websites*, pães sem glúten são derivados de misturas de farinha de arroz com inúmeros ingredientes, sendo comum o uso de farelo de arroz, polvilho azedo e fécula de batata, os quais descaracterizam o produto final, principalmente quanto as expectativas sensoriais dos consumidores. Os estudos científicos recentes buscam minimizar a dependência da massa de farinha de arroz destes outros ingredientes, na busca por pães sem glúten com atributos mais próximos aos dos produtos tradicionais.

Gujral e Rosell (2004) trabalharam com enzima transglutaminase (ETG) em formulações que usavam exclusivamente farinha de arroz, e observaram melhoria da maquinabilidade da massa, descrita como pegajosa

nas formulações controle, onde a ETG não foi utilizada. Os autores também reportaram aumento do volume específico e maior maciez no miolo com a adição de 1 % de ETG, mas tais resultados foram mais acentuados apenas quando 2 % de hidroxipropilmetil celulose foi incorporado a estas massas.

Yano (2010) reportou recentemente que o uso de glutatona, em dosagem inferior a 0,27 %, contribuiu não apenas para o aumento da viscoelasticidade da massa de farinha de arroz (o que implica em maior retenção dos gases da fermentação), como também diminuiu a temperatura de gelatinização do amido presente, favorecendo a textura do miolo.

Sciarini et al. (2010) mostraram que a adição de diferentes hidrocoloides é ainda imprescindível na obtenção de pães com massa de farinha de arroz. Segundo estes autores, a goma xantana apresentou os melhores resultados, produzindo pães com melhor aparência global, maior volume e estrutura de miolo mais aberta, além de diminuir a firmeza durante o armazenamento, um dos principais aspectos do envelhecimento do pão. A utilização de hidrocoloides que retenham grandes quantidades de água aumenta consideravelmente a estabilidade da massa, favorecendo o volume final e diminuindo a retrogradação (GUJRAL e ROSELL, 2004; WU et al., 2010).

Observa-se que, com o objetivo de obter consistência desejável para panificação, a massa de farinha de arroz requer a utilização de diversos coadjuvantes, os quais, apesar do ganho tecnológico, implicam em custo muito elevado para os seus derivados. Num mercado onde o preço do pão de trigo é relativamente baixo, o aumento do custo de produção pode chegar a 242 % (CELIAC DISEASE CENTER, 2010), apresenta-se como uma enorme desvantagem. Neste contexto, o entendimento das propriedades térmicas da farinha de arroz pode permitir a produção de pães sem glúten por meio de alternativas tecnológicas nas operações de processamento, com menor adição de coadjuvantes, favorecendo o consumidor, e incrementando o mercado de alimentos livres de glúten.

1.5. PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICAS

Alimentos viscoelásticos são aqueles que têm propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo. Quando uma tensão de cisalhamento é removida o material não retorna inteiramente à sua forma original e há uma deformação permanente (FELLOWS, 2000).

A massa de pão é um alimento viscoelástico. A habilidade do trigo para produzir uma massa viscoelástica pode ser explicada pelo comportamento amorfo das proteínas do glúten (HOSENEY e ROGERS, 1990 apud LAWTON, 1992). Os polímeros amorfos possuem uma importante mudança física que ocorre à uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g).

Fisicamente este ponto de transição está conectado à mobilidade das cadeias poliméricas. Abaixo da T_g , as cadeias se mantêm imóveis, exceto pelos movimentos ao redor da posição de equilíbrio. Nesta condição o polímero é um sólido. Acima desta temperatura, a flexibilidade das cadeias aumenta e estas passam a apresentar um comportamento viscoelástico (WARSON, 2001).

1.5.1 Reologia

Reologia é a ciência da deformação de objetos sobre influência de forças aplicadas. Quando um material é submetido à tensão ele deforma, e a taxa e o tipo de deformação caracterizam as propriedades reológicas (FELLOWS, 2000). Além disso, o termo define a relação entre a tensão agindo em um determinado material e a deformação e/ou escoamento resultante.

Medidas reológicas são muito relevantes na indústria de alimentos, como ferramenta para caracterização física da matéria prima a ser processada, dos produtos intermediários (durante o processamento), e dos alimentos prontos. Os alimentos, no entanto, são materiais de estrutura e reologia complexas (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Propriedades reológicas são medidas pela tensão aplicada e deformação sofrida em função do tempo. Dois tipos de métodos são usados para tais medidas: empíricos e fundamentais. Testes fundamentais têm a vantagem de ser baseados em conceitos conhecidos e equações físicas. Métodos empíricos são normalmente utilizados quando a composição e a geometria da amostra são muito complexas para levar em conta forças e deformações. Estes métodos são valiosos se correlacionados com as propriedades de interesse, visto que os testes fundamentais determinam propriedades físicas reais (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

A indústria de alimentos utiliza muitos instrumentos para medir o comportamento fluido dos alimentos. Estes dispositivos não são usados para determinar propriedades reológicas fundamentais, mas os resultados podem ser aplicados em controle de qualidade, correlação com dados de análise sensorial, ou até servir como parâmetros de identidade e qualidade (STEFFE, 1996).

Os conceitos básicos de tensão (força por área) e deformação relativa são a chave para todas as avaliações reológicas. Tensão é sempre uma medida da força por unidade de área superficial, e é expressa em unidades Pascal. A direção da força com respeito à área superficial impactada determina o tipo de tensão: **normal** (σ), quando a força é perpendicular a uma superfície (determinada durante a tração ou compressão), e **de cisalhamento** (τ), quando as forças atuam tangencialmente a superfície. Similarmente, a deformação representa uma quantidade adimensional da mudança que o material sofre (deformação relativa), sendo seu tipo determinado pela direção da tensão aplicada em relação à superfície. Deformação normal (ϵ) ocorre quando a tensão é perpendicular à superfície da amostra. Alimentos mostram deformação normal quando comprimidos (tensão de compressão) ou estendidos (tensão de tração) (NIELSEN, 2003).

1.5.1 Testes de grande tensão

Testes de grande tensão se referem à deformação de uma amostra até o ponto de mudança estrutural permanente. Estes testes geralmente fornecem informações que correlacionam com dados de análise sensorial. Testes de punção, de compressão uniaxial, de torção e de dobramento são exemplos de testes de grande tensão (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

1.5.1.2 Testes de pequena tensão

Os testes mais utilizados na determinação do comportamento viscoelástico de alimentos são os ensaios no modo oscilatório e os testes transientes, como fluência e recuperação (*creep-recovery*), e relaxação de tensão (*stress relaxation*) (STEFFE, 1996). Aplicando-se pequenas tensões é garantido que as medidas sejam feitas dentro da faixa viscoelástica linear.

Testes oscilatórios dinâmicos, na faixa viscoelástica linear fornecem o módulo elástico, G' , e o módulo viscoso G'' , e tangente do ângulo de fase (δ) que é a razão entre G'' e G' . O módulo elástico (G') é uma medida da energia de deformação armazenada na amostra durante o processo de cisalhamento, a qual representa o comportamento elástico da mesma. O módulo viscoso (G''), por sua vez, é uma medida da energia de deformação utilizada durante o cisalhamento e perdido para a amostra depois, representando o comportamento viscoso de uma amostra (Figura 2). Se G' é muito maior do que G'' , o material irá comportar-se como um sólido, isto é, as deformações serão essencialmente elásticas. Por outro lado, se G'' é muito maior do que G' , a energia utilizada para deformar o material é dissipada viscosamente e o material se comporta como líquido. A tangente do ângulo de fase ($\tan(\delta)$), conhecida também como fator de perda (ou fator de amortecimento), revela a razão entre a porção viscosa e a elástica deste comportamento. Tangente do ângulo de fase $\tan(\delta) = 0$, corresponde a uma resposta elástica, enquanto que $\delta = 90^\circ$ ou $\tan(\delta) = \infty$ representa

uma resposta viscosa. Quando o ângulo de fase está dentro dos limites de $0^\circ < \delta < 90^\circ$, o material é chamado viscoelástico (STEFFE, 1996).

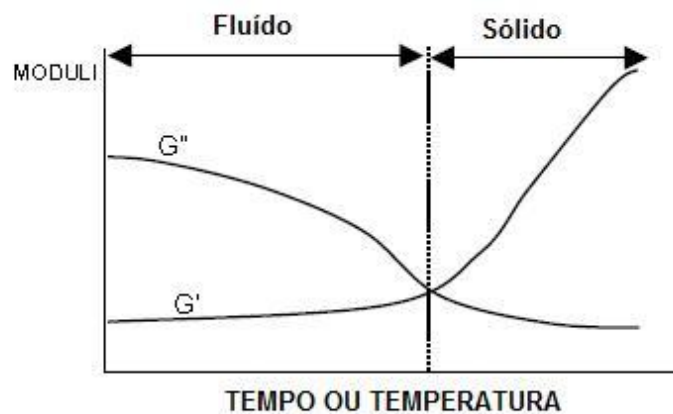


Figura 2 - Resposta viscoelástica de um material. Fonte: (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

A viscosidade complexa $\eta^* = (G^*/\omega)$ é outro parâmetro útil, onde ω é a frequência de oscilação ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) e $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$. Testes oscilatórios podem ser conduzidos na tensão, compressão ou cisalhamento. Típicos instrumentos comerciais operam na deformação de cisalhamento e este é o método de teste predominante utilizado para alimentos. Deformação de cisalhamento pode ser gerada usando placas paralelas, cone e placa ou cilindros coaxiais. Instrumentos de teste dinâmico podem ser divididos em duas categorias gerais: instrumentos de taxa controlada, onde a deformação é constante e tensão é medida, e instrumentos onde a amplitude de tensão é fixa e a deformação é medida. Ambos produzem resultados semelhantes (STEFFE, 1996)

Testes de fluência e recuperação são testes transientes onde a amostra é submetida a uma tensão de cisalhamento constante e a deformação é monitorada em função do tempo (ZAIDEL, CHIN e YUSOF, 2010). Quando cessa a tensão, alguma recuperação é observada já que o material tenta retornar a sua forma inicial, sendo que cada tipo de material tem um comportamento (Figura 3). Um material viscoso ideal exhibe deformação constante, produzindo uma resposta linear a tensão com a incapacidade de se recuperar de qualquer deformação imposta. Materiais

viscoelásticos (por exemplo, massa de pão) exibem uma resposta não linear para a deformação e, devido à sua capacidade de recuperação por meio do armazenamento de energia, mostram uma deformação permanente, menor do que a total aplicada (STEFFE, 1996).

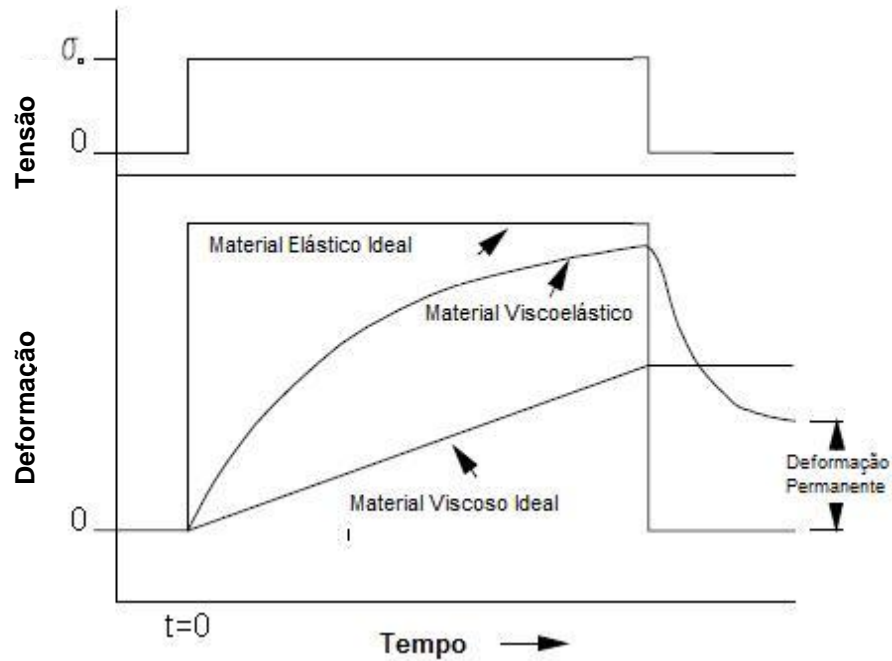


Figura 3 - Curvas de fluência e recuperação para um material elástico ideal, material viscoelástico e líquido viscoso ideal. Fonte: adaptado de STEFFE, 1996.

O teste de relaxação de tensão consiste da aplicação de uma dada deformação instantânea (dentro da região viscoelástica linear) ao sistema, mantendo-a constante ao longo do tempo, e simultaneamente a tensão necessária para mantê-la constante é monitorada. Esse pode ser conduzido sob cisalhamento, tensão uniaxial ou compressão uniaxial (STEFFE, 1996). Uma variedade de comportamentos pode ser observada neste teste (Figura 4). Nenhum relaxamento é exibido em materiais elásticos ideais enquanto substâncias viscosas ideais relaxam instantaneamente. Materiais viscoelásticos relaxam gradualmente. Sólidos viscoelásticos exibem tensão de equilíbrio maior que zero, enquanto para líquidos viscoelásticos esta é exatamente zero.

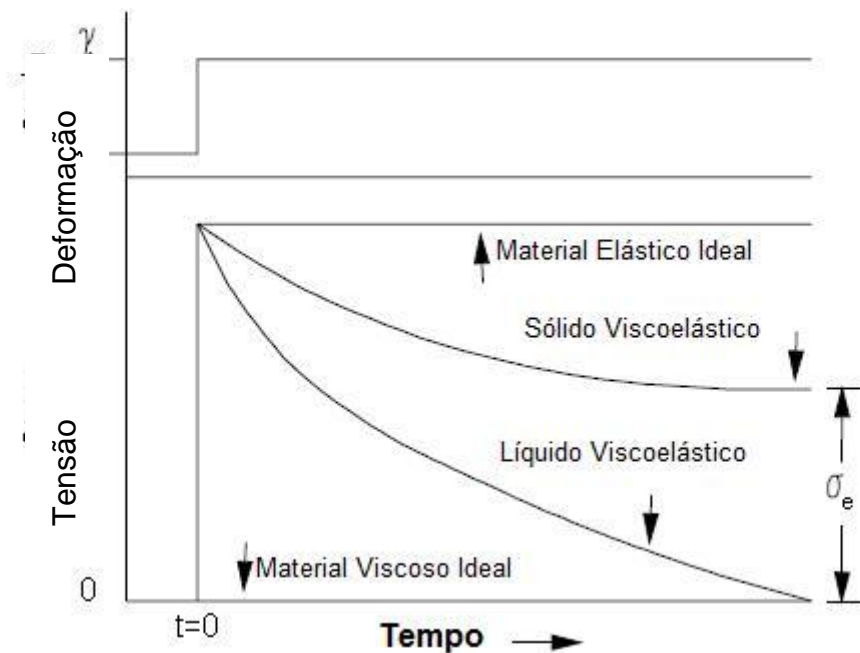


Figura 4 - Curvas de relaxação de tensão para um sólido elástico, um líquido viscoso, um líquido viscoelástico e um sólido viscoelástico. Fonte: adaptado de STEFFE, 1996.

Vários alimentos apresentam um comportamento reológico que os classifica entre o estado sólido e líquido, o que significa que o comportamento desses alimentos varia entre o elástico e viscoso. Esse comportamento, conhecido como viscoelástico, é causado pelo entrelaçamento de longas cadeias de moléculas com outras moléculas (ZAIDEL, CHIN e YUSOF, 2010). Massas de farinha de trigo exibem esse comportamento, assim como massas de farinha de arroz apenas ou com substituintes para glúten (MARCO e ROSELL, 2008; SIVARAMAKRISHNAN, SENGE e CHATTOPADHYAY, 2004).

As características viscosas da massa de farinha de arroz proveem o critério mais significante que pode indicar novos usos potenciais. As diferenças na viscosidade parecem depender majoritariamente da composição do amido e depois da proteína e dos lipídeos. Como regra, arroz contendo amido com um conteúdo de amilose acima de 22 % tem uma viscosidade máxima relativamente baixa e forma géis rígidos. Aqueles com baixo teor de amilose têm alta viscosidade máxima e géis relativamente menos rígidos (DEOBALD, 1972).

1.5.2 Propriedades térmicas

As análises térmicas, de forma bem abrangente, são um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada. Para determinação de mudanças nas amostras, como fusão, solidificação e cristalização, as principais análises térmicas utilizadas são a análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os alimentos são formados por uma combinação de diferentes componentes e, por essa razão, geralmente, existem em um estado de não-equilíbrio amorfo (LEITE, MURR e PARK, 2005). Materiais amorfos são susceptíveis às mudanças de temperatura e pressão e pequenas variações nestes parâmetros podem provocar mudanças estruturais.

Mudanças químicas em alimentos são indicadas pelas seguintes transformações energéticas: oxidação, hidrólise e redução. As reações de oxidação são exotérmicas, há uma liberação de calor durante a reação. As reações de hidrólise são caracterizadas por pouca ou inexistente evolução do calor sendo consideradas isotérmicas e as reações da redução são endotérmicas e ocorrendo uma absorção de calor pela amostra (SCHENZ, 2003).

Mudanças físico-químicas dão origem às transições térmicas. As endotérmicas são causadas por fenômenos físicos como rearranjo cristalino, fusão cristalina (calor de fusão) ou transições do estado sólido para substâncias puras. As transições exotérmicas são relacionadas a processos sem decomposição os quais podem ser causados por diminuição da entalpia de uma fase ou de um sistema químico. Os eventos exotérmicos que se relacionam com decomposição, estas podem ser amplas (transições sólido – sólido) ou limitadas (cristalização). Essas três mudanças podem ser classificadas como reações de primeira ordem. A mudança gradual do fluxo de calor de um material que pode ser simplesmente vista com uma pequena

mudança de capacidade de calor, sem produzir um pico definido em um termograma, é uma reação de segunda ordem (SCHENZ, 2003).

A mudança física mais importante em alimentos é uma transição de segunda ordem, usualmente conhecida como T_g , já mencionada anteriormente. Fisicamente esse ponto de transição está conectado à mobilidade das cadeias dos polímeros que compõe este alimento. Abaixo da T_g , as cadeias permanecem substancialmente imóveis, exceto pelos movimentos ao redor de uma posição de equilíbrio. Acima desta temperatura, a flexibilidade aumenta e possivelmente características viscoelásticas são observadas (WARSON, 2001).

O valor líquido do calor absorvido ou liberado por uma amostra pode ser medido quantitativamente em um calorímetro. Os calorímetros mais utilizados em ciência de alimentos são o DTA e o DSC e, embora os dois façam análises diferenciais, existem diferenças. Nas análises térmicas por DTA, a amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia (SCHENZ, 2003).

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, ou para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. A interpretação do termograma (Figura 5) pode ser feita considerando a direção do fluxo de calor no eixo y, com aumento da temperatura da esquerda para direita (SCHENZ, 2003).

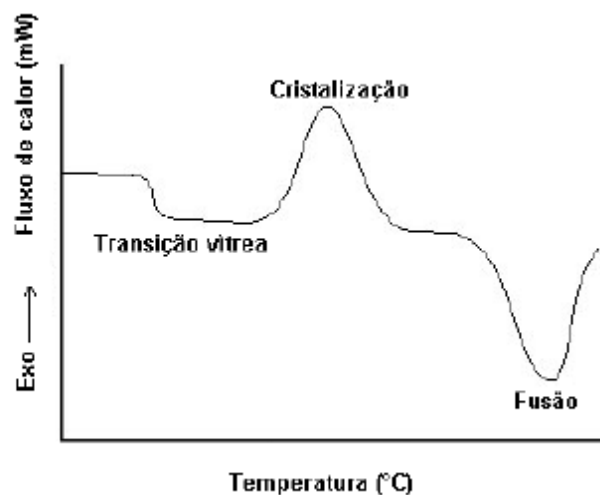


Figura 5 - Exemplo de um termograma de DSC. Fonte: FLINCKER, 2005

As informações das propriedades térmicas obtidas por DSC das proteínas e demais componentes dos alimentos são valiosas, uma vez que podem definir estratégias de processamento térmico e de desenvolvimento de novos produtos.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E EXTRAÇÃO DE ORIZENINA

2.1 INTRODUÇÃO

A farinha de arroz possui composição química semelhante a dos grãos que ela foi obtida. O grão de arroz é rico em carboidratos complexos, e representa uma fonte de minerais e vitaminas, a maioria do complexo B, sendo o ferro, fósforo, potássio, e magnésio os minerais mais importantes. Carboidratos são os componentes mais abundantes, com conteúdo amiláceo de aproximadamente 80 %. Entretanto a composição química dos grãos de arroz se altera durante o beneficiamento. A remoção da camada de farelo causa perdas de proteínas, lipídeos, e uma grande porcentagem de fibras, vitaminas e minerais (ROSELL e MARCO, 2008).

Importante fonte de proteínas, apesar de seu baixo conteúdo protéico comparado a outros grãos devido à grande quantidade de arroz consumida no mundo a quantidade de proteína de arroz disponível é considerável e tem sido reconhecida como hipoalergênica e nutritiva, justificando seu uso em alimentos (SHIH, 2004).

A principal proteína do arroz, a orizenina, consiste em três subunidades ácidas (α -subunidades) e duas básicas (β -subunidades), capazes de formar grandes e complexas macromoléculas estabilizadas por pontes dissulfídicas e interações hidrofóbicas (SUGIMOTO, TANAKA e KASAI, 1986). Apesar desta habilidade de polimerização ser similar àquela observada nas subunidades da glutenina (fração de glutelina do trigo), o comprimento alcançado pelas proteínas no arroz é menor, e conseqüentemente, a massa de farinha de arroz não é adequada aos processos de panificação (OSZVALD et al., 2008).

Este estudo é parte de um trabalho de pesquisa que objetiva alterar as propriedades da farinha de arroz a fim de se obter produtos de panificação com as mesmas características daqueles produzidos com

farinha de trigo. Neste capítulo, o objetivo foi estabelecer as características de composição da farinha de arroz, por meio da determinação do teor de água, lipídeos totais, proteína total e matéria mineral, quantificar as proteínas poliméricas extraíveis, não extraíveis e totais da farinha de arroz por cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão molecular (SE-HPLC); e comparar dois métodos de extração de orizenina, com base no rendimento em proteína total de cada extrato.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Matéria prima

Um saco de 50 kg de farinha de arroz foi doado pela empresa PIRAHY Alimentos (São Borja, RS) para a realização das análises. O material foi fracionado, em sacos de polietileno, em porções de 5 Kg, que foram em seguida armazenados sob refrigeração (aproximadamente 5 °C) até o momento da análise.

2.2.2 Composição da farinha de arroz

A determinação da composição centesimal da farinha de arroz foi realizada nos laboratórios de Análise de Alimentos e de Pesquisa em Cereais do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (DTA/UFV). Todas as análises da composição química da matéria-prima foram realizadas segundo as metodologias descritas pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1998): O teor de água foi determinado em estufa à 105 °C (n. 925.10) e o de lipídeos foi obtido após extração com éter de petróleo em extrator Soxhlet (n. 920.85). O teor de proteínas foi determinado pelo método de Micro-Kjedahl, empregando-se o fator 5,95 para a conversão do nitrogênio em proteína bruta (n. 960.52). A quantidade de cinzas foi determinada após incineração em mufla a 550 °C. O teor de carboidratos foi calculado por diferença. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.3. Quantificação das proteínas de reserva por SE-HPLC

Foi utilizada a técnica de análise conforme descrita por Pirozi et al. (2008) e Oszvald (2008) com modificações.

2.2.3.1. Extração das proteínas poliméricas totais

Em um microtubo para microcentrífuga, contendo 10 mg de amostra, foram adicionados 1 mL de tampão SDS (0,5 % SDS em 0,05 mol·L⁻¹ fosfato de sódio monobásico, pH 6,9), seguindo homogeneização em um agitador de tubos (tipo vórtex, marca Marconi, modelo MA-162) por 5 minutos na velocidade 10. Posteriormente, a suspensão foi tratada em sonicador de haste (marca Cole-Parmer Instrument Company Ltd., modelo Ultrasonic Homogenizer 4710 series), em potência constante de 8 W por 15 segundos, sendo então resfriada em banho de gelo e mantidas sob refrigeração (5 °C) até a centrifugação. As amostras foram centrifugadas a 12 370 x g por 20 minutos em microcentrífuga (marca Eppendorf AG, modelo 5418); o sobrenadante foi recolhido em seringa e filtrado em filtro de nylon de 0,45 µm para dentro de vials de 2 mL. Os vials foram aquecidos em banho-maria (Marca Solab) a (80 ± 1) °C por 2 minutos, e logo em seguida resfriados em banho de gelo, sendo mantidos sob refrigeração (5 °C) até a sua quantificação no SE-HPLC.

2.2.3.2. Proteína polimérica extraível

A preparação das amostras para identificação das proteínas poliméricas extraíveis foi realizada sob as mesmas condições descritas para quantificação das proteínas poliméricas totais, exceto que as amostras não passaram pela etapa de tratamento no sonicador de haste. O resíduo foi reservado para obtenção de proteína polimérica não extraível.

2.2.3.3. Proteína polimérica não extraível

O resíduo da extração das proteínas poliméricas extraíveis foi ressuspenso em 1 mL de tampão-SDS e tratado de acordo com o procedimento descrito para quantificação das proteínas poliméricas totais com algumas modificações. O resíduo foi homogeneizado no agitador de

tubos por 10 minutos e utilizada potência constante de 8 W por 30 segundos no sonicador de haste.

2.2.3.4. Determinação das proteínas poliméricas por SE-HPLC

As amostras de proteínas foram analisadas por SE-HPLC, em um sistema SHIMADZU LC-10AT - VP com injeção automática. A fase móvel utilizada foi acetonitrila e água na proporção de 1:1 contendo 0,05% de ácido trifluoracético. A quantidade de amostra injetada foi de 20 µL, comprimento de onda de 214 nm e o tempo de eluição de 18 minutos. As amostras foram eluídas através de uma coluna Phenomenex BioSep SEC 4000 com fluxo de 1 mL·min⁻¹ por 20 minutos.

A quantidade relativa dos componentes individuais foi expressa como a porcentagem de cada pico em relação a área total (AT), e o total extraível (proteína “total”) calculado como a somas das áreas dos picos (P₁ e P₂) correspondentes nas frações “solúveis” (não sonicada) e frações “insolúveis” (sonicadas).

Para a estimativa das diferenças na distribuição de tamanho das proteínas poliméricas, o parâmetro de proteína polimérica não extraível (UPP%) da seguinte equação (1) foi adotada:

$$UPP(\%) = \frac{(P_1 + P_2)_{n\tilde{a}osonicada}}{(P_1 + P_2)_{sonicada} + (P_1 + P_2)_{n\tilde{a}osonicada}} \times 100 \quad (1)$$

Os cromatogramas foram divididos em picos denominados picos 1 e 2 que correspondem que correspondem às frações de proteínas polimérica (gluteninas), e monoméricas (gliadinas e albuminas/globulinas)(Figura 6).

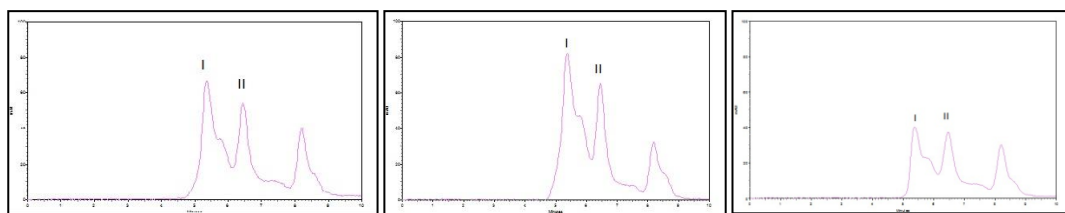


Figura 6 - Perfil de separação de proteínas totais, extraíveis e não-extraíveis da farinha de arroz por SE-HPLC

2.2.4. Extração da orizenina

A extração da orizenina da farinha de arroz foi conduzida utilizando os métodos descritos por Zarins e Chrastil (1992) e por Agboola; Darren e Mills (2005) com modificações.

No primeiro método (Figura 7 – método A), uma amostra de 500 g da farinha de arroz desengordurada por soxhlet e seca foi agitada por 3 h em 2 L de água destilada, depois centrifugada a 3000 x g por 15 minutos. Esta etapa foi repetida uma vez. A farinha ainda úmida, resíduo da centrifugação anterior, foi lavada duas vezes com solução NaCl 5% e centrifugada a 3000 x g por 15 minutos. A farinha residual foi então tratada duas vezes consecutivas com solução de etanol 70% e novamente centrifugada a 3000 x g por 15 minutos. A orizenina foi extraída por tratamento do resíduo da lavagem anterior por três horas em solução de 0.025 mol·L⁻¹ NaOH e depois centrifugada a 3000 x g por 15 minutos. Esse procedimento também foi repetido uma vez. Os sobrenadantes combinados foram precipitados por ácido tricloroacético (TCA) 70% (concentração final do TCA por volta de 5%) e centrifugados a 3000 x g por 15 minutos. O sólido decantado foi lavado duas vezes com água destilada e etanol 70% e centrifugado novamente. O resíduo foi liofilizado em liofilizador semi-industrial (marca Terroni Equipamentos Científicos, modelo LH 0401).

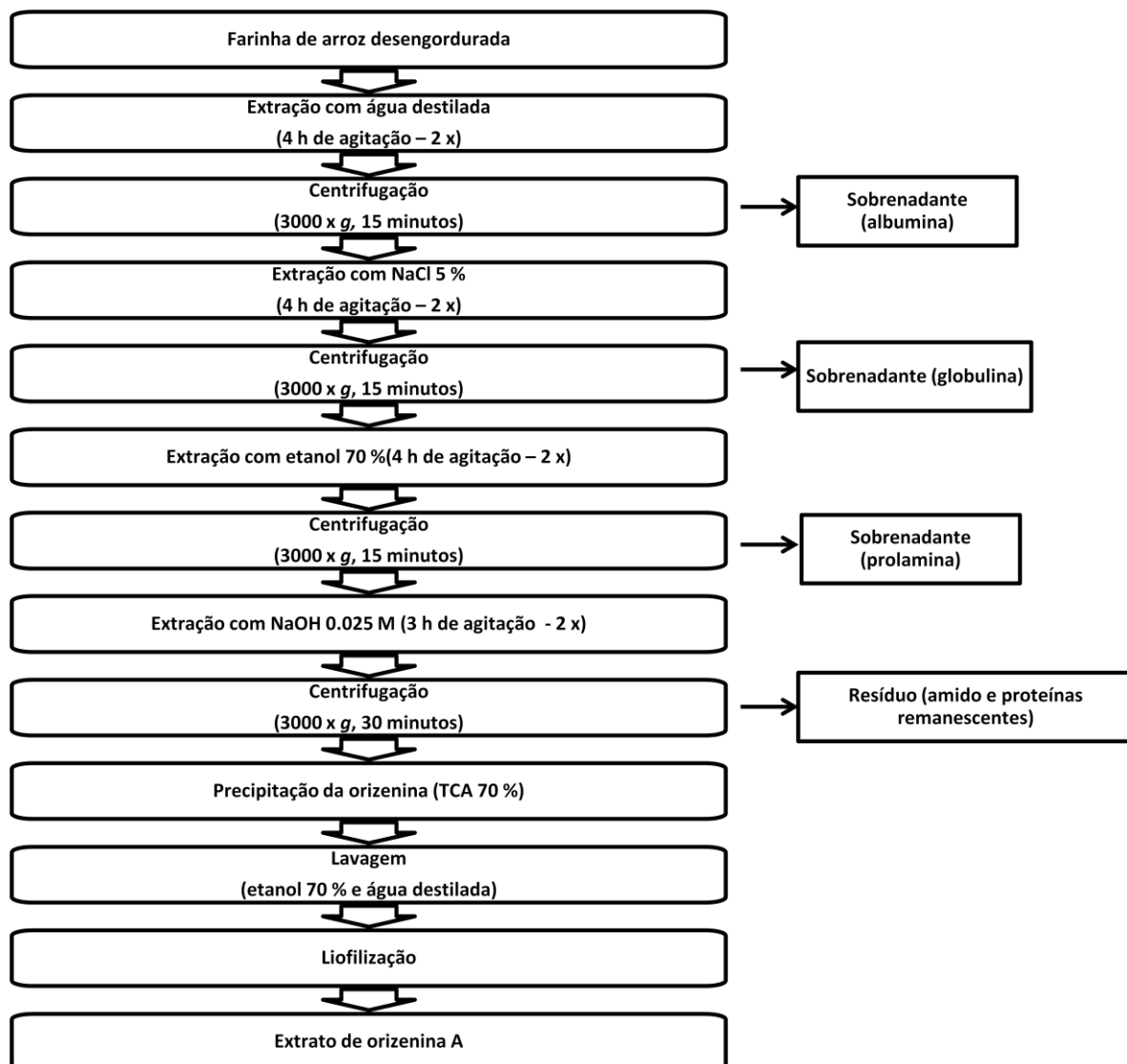


Figura 7 - Fluxograma de extração de proteínas da farinha de arroz pelo método A (Fonte: Zarins e Chrastil, 1992).

O outro método de extração utilizado (Figura 8 – método B), de Agboola; Darren e Mills (2005), foi realizado por meio de uma degradação sequencial do amido com amilase (BAN 240 L). Cem gramas de farinha de arroz desengordurada foram misturadas com 600 mL de água destilada e 4 mL de BAN 240 L (0,312 mL solução enzimática e o volume completado para 10 mL com água destilada). A mistura foi aquecida a 70 °C em banho maria por 30 minutos, com agitação intermitente, e em seguida resfriada para 60 °C, e o pH ajustado para 5,1. A fração de glutelina foi extraída a partir da farinha degradada enzimaticamente. Esta foi lavada com 2L de água destilada por 3 h e centrifugada a 3000 x g por 15 minutos para remoção da albumina (sobrenadante). O material decantado similarmente

tratado com 2L de solução de 5% NaCl (para remoção de globulinas). O resíduo desta etapa foi extraído com NaOH 0,1mol·L⁻¹ por uma hora e centrifugado a 3000 x g para obter a fração de orizenina. Cada etapa foi repetida duas vezes e a fração de orizenina foi purificada por precipitação em pH 4,8, seguida de lavagem com água destilada e liofilização.

Após cálculo do rendimento de extração, estes procedimentos foram repetidos tantas vezes quanto necessário para obter a quantidade de orizenina desejada. Para este experimento foram realizadas quatro extrações. A eficiência dos métodos de extração estudados foi avaliada em função do rendimento de extração, por meio do teor de proteína total no extrato obtido, conforme metodologia descrita no item 2.2.2 (AOAC, 1998).

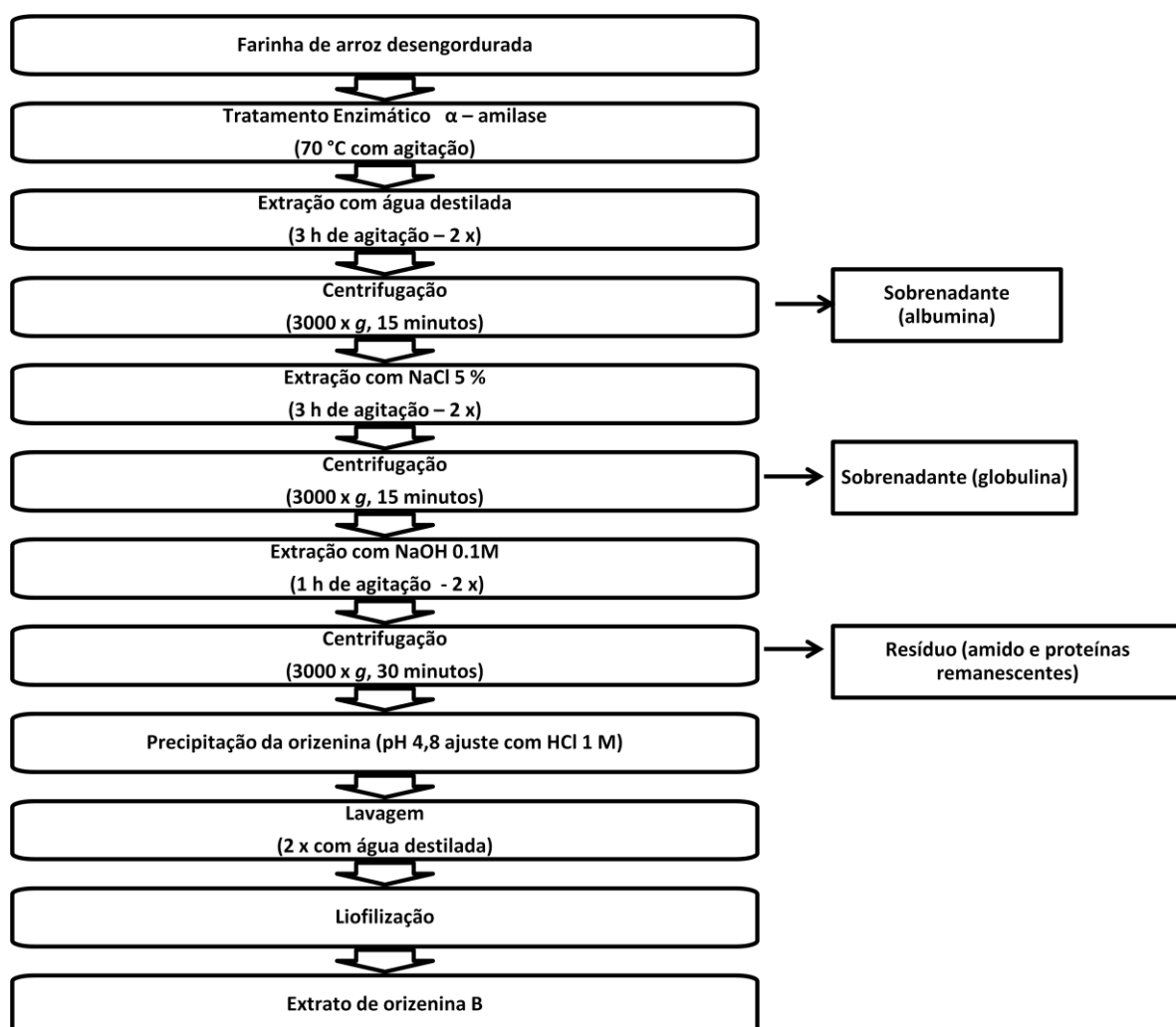


Figura 8 - Fluxograma de extração das proteínas da farinha de arroz pelo método B (Fonte: Agboola, Darren e Mills, 2005).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Composição química

Os dados referentes à farinha comercial de arroz estão apresentados na Tabela 1. O teor de água, inferior a 7 %, é interessante sob o ponto de vista do armazenamento desta farinha, devido a baixa umidade não permitir multiplicação de pragas, bactérias e fungos. Dors, Castiglioni e Augusto-Ruiz (2006) determinaram teor de água em farinha de arroz comercial de 6,52 %, teor muito próximo ao observado neste estudo.

Tabela 1 - Composição química média da amostra de farinha de arroz comercial

	<i>Teor de água (%)</i>	<i>Proteína bruta (%)</i>	<i>Lipídeos totais (%)</i>	<i>Matéria mineral(%)</i>	<i>Carboidratos totais* (%)</i>
Resultados Encontrados**	6,79	8,11	0,48	0,39	84,23
USP (2008)	12,33	6,73	0,89	0,48	79,57
VIEIRA (2007)	9,27	6,61	0,82	0,42	82,88
FERLA (2005)	9,60	6,96	0,90	0,60	81,94

*por diferença **valores obtidos no presente trabalho

O teor de proteína bruta da farinha de arroz neste estudo foi um pouco superior ao reportado em literatura, de aproximadamente 6,73 % (USP, 2008). Ainda assim, com um teor de aproximadamente 8 % é evidente que a quantidade de proteína em arroz não é alta como em outros cereais, mas a qualidade nutricional desta é favorecida pelo teor maior de lisina (por volta de 4 – 5 %) comparado ao trigo, milho e sorgo (JAMES e MCCASKILL, 1983; JANICK, 2002 apud SHABBIR, 2009).

De acordo com Juliano (1994), cerca de 80 % do total de proteína do grão é composta por glutelinas, mas este valor deve aumentar quando se

trata de farinha de arroz, por esta ser obtida basicamente de endosperma puro. O teor de proteínas observado foi usado como referência para os cálculos de rendimento de extração.

Os lipídeos e o resíduo mineral fixo são os componentes em menor quantidade, aproximadamente 0,4 % e 0,5 %, respectivamente, mas contribuem para as características nutricionais, sensoriais e funcionais. A maioria dos lipídeos do arroz está concentrada na camada de aleurona e gérmen, os quais são removidos nas etapas de obtenção da farinha (ROSELL e MARCO, 2008). Similarmente, os minerais apresentam-se em maior concentração nas camadas externas do grão com aproximadamente 72% no farelo e 28% no grão polido. A farinha de arroz, sendo produzida a partir de grãos polidos, contém mineral em pequena quantidade. Resultados similares foram observados por Dors, Castiglioni e Augusto-Ruiz (2006).

Os carboidratos totais são o maior componente da farinha de arroz. Na amostra em estudo aproximadamente 84 % são carboidratos, provavelmente amido. Estes resultados condizem com a base de dados da USP (2008) e outros relatos da literatura. Torbica, Hadnadev e Dapcevic (2010) reportaram dados de composição química de farinha de arroz com 81,5% de amido ;enquanto Ju, Hettiarachchy e Rath (2006) afirmam que o amido corresponde a 80% do total, sendo o maior constituinte da farinha de arroz.

2.3.2 Quantificação das proteínas poliméricas do arroz por SE – HPLC

Na Figura 6 podem-se observar os perfis obtidos das frações total (A), não extraível (B) e extraível (C) da farinha de arroz.

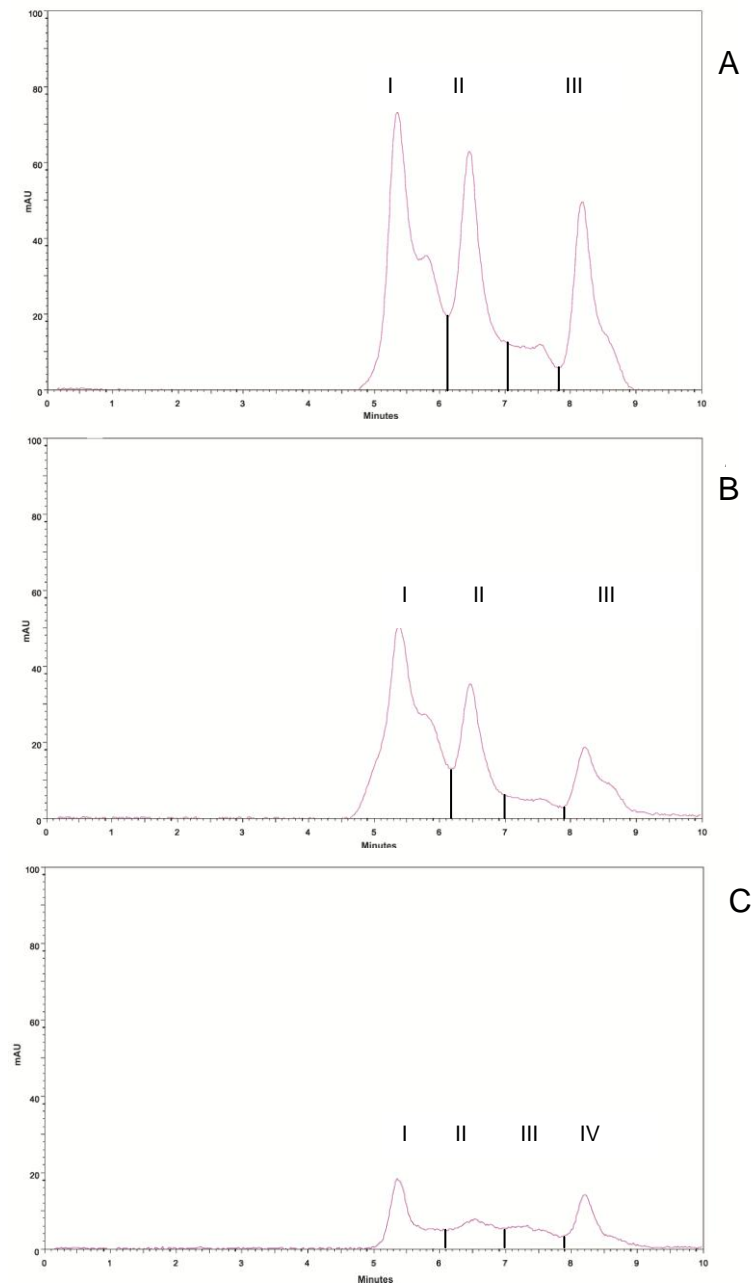


Figura 6 – Cromatogramas das frações das proteínas extraídas da farinha de arroz. A fração total (A), não extraível (B) e extraível (C).

Os picos observados com tempo de eluição menores que 7 minutos (pico I) compreendem as proteínas poliméricas (glutelinas, frações α e β) e os picos com tempo de eluição entre 7 e 10 minutos (pico II) compreende as proteínas monoméricas (prolaminas e albuminas/globulinas) (OSZVALD et al. 2008 e VAN DER BORGHT et al. 2006).

De acordo com a massa molecular aparente, os perfis dos extratos protéicos podem ser divididos em regiões de baixa e alta massa molecular.

Oszvald et al. (2008) dividiram as frações extraíveis e não extraíveis em quatro picos sendo que I e II, correspondem às proteínas poliméricas de reserva da farinha de arroz, o primeiro as proteínas de alta massa molecular e o segundo às de baixa massa molecular. A maioria dessas proteínas é insolúvel em tampão com SDS. Na Figura 6 C, referente as proteínas extraíveis, é possível observar quatro picos e os picos I e II não chegam a atingir 25 mAU, e a área do pico I corresponde a 35,3%, diferente do que se verifica na Figura 6 A, com pico I aproximadamente 80 mAU e área representando aproximadamente 40 % das proteínas totais obtidas (Tabela 2). Estes resultados indicam que a farinha de arroz apresenta predominância marcante de proteínas poliméricas. Van der Borght et al. (2006) encontraram perfis semelhantes para a fração extraível.

Tabela 2 – Distribuição das proteínas poliméricas totais, não-extraíveis e extraíveis por pico e porcentagem da UPP, obtida em SE-HPLC (exceto para UPP, os valores correspondem à área do pico em relação ao total de cada fração).

Proteína Total (%)			Proteína Não extraível (%)			Proteína Extraível (%)				UPP (%)
Pico I	Pico II	Pico III	Pico I	Pico II	Pico III	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV	-
40,0	31,5	28,5	37,6	35,5	27,0	35,3	22,9	17,3	24,6	59,0

Desenvolvida para trigo, esta metodologia ainda permite calcular o percentual de proteínas poliméricas não-extraíveis (UPP), que corresponde à fração das subunidades de glutelina de alta massa molecular. Em farinha de trigo este valor está relacionado à qualidade de panificação, uma vez que o grau de polimerização da glutenina é dependente da quantidade e do tamanho relativo das subunidades de alta massa molecular (PIROZI, 2003).

Pirozi (2003) avaliou porcentagem de UPP em dezenas de linhagens de trigo, e naquelas com boa qualidade de panificação o percentual variou de 40 % a 52 %, aproximadamente.

Gupta, Khan e MacRitchie (1993) observaram que o tempo de desenvolvimento da massa, medido em farinógrafo, aumentou com o aumento da porcentagem de UPP e sugeriram ser este um indicador confiável da força da massa. De maneira análoga, Pirozi et al. (2008) observaram relação positiva entre este valor e o potencial de mistura (medido em mixógrafo), e a resistência à extensão, sendo estes parâmetros importantes na discriminação da qualidade de panificação.

O fato da farinha de arroz, no presente estudo, ter apresentado UPP maior que das linhagens com boa qualidade de panificação não significa, entretanto, que terá desempenho melhor que o trigo. Valores muito elevados de UPP podem ter efeito negativo na qualidade de panificação. Ao correlacionar UPP e estabilidade da massa de farinha de trigo, Zhang et al. (2008) demonstraram que algumas variedades, apesar de terem maiores porcentagens de UPP, apresentaram menor estabilidade durante a mistura. Faz-se necessário um estudo das propriedades de mistura e de panificação da farinha de arroz correlacionando os com esses parâmetros de qualidade.

2.3.3 Avaliação dos métodos de extração de orizenina

Os extratos de orizenina obtidos pelos métodos A (sem tratamento enzimático da farinha; método de Zarins e Chrastil, 1992) e B (com degradação enzimática do amido, método modificado de Agboola et al., 2005) apresentaram rendimento de extração de 4,25 g e 4,19 g de extrato por 100 g de farinha de arroz, respectivamente (Tabela 3). O teor de proteína total determinado nos extratos foi de 75,7 % e 61,7 %, respectivamente.

A orizenina corresponde à maior fração de proteína de reserva do arroz, correspondendo à aproximadamente 80 % das proteínas totais, sendo as prolaminas a menor fração, 3 % do total. Considerando o teor de proteína (8,11 %) determinado no presente estudo, pode-se estimar a quantidade de orizenina disponível para extração em aproximadamente 6,48 g por 100 g de farinha de arroz. A eficiência de extração pode, então, ser avaliada como o

percentual de proteína total de cada extrato com base no teor de orizenina máximo estimado. Assim o método A forneceu 49,6 % do total de orizenina disponível na farinha, enquanto pelo método B extraiu-se 39,9 % do total (Tabela 3).

Tabela 3 - Comparação dos métodos de concentração de orizenina. Método A: sem tratamento enzimático; método de Zarins e Chrastil (1992); Método B: com degradação enzimática do amido, método modificado de Agboola et al. (2005).

Método de Extração	Rendimento de Extração(g/100g)	Teor de Proteína (%)	Eficiência de Extração(%)
Método A	4,25	75,7	49,6
Método B	4,19	61,7	39,9

A melhor resposta do método A foi consistente neste experimento, mas contrasta com os resultados obtidos por Agboola et al. (2005). A presença de amido e outros “contaminantes” nos extratos de orizenina obtido pelos métodos tradicionais, como o método A, é explicada por este ser baseado na solubilidade relativa das proteínas dos cereais, não distinguindo a solubilidade/insolubilidade dos demais componentes da farinha. O método de Agboola et al. (2005), conforme proposto, visa a maximizar a eliminação de amido por meio de sua degradação enzimática. No trabalho realizado por estes autores, mais de 70% de orizenina foi obtida no concentrado.

O baixo desempenho relativo do método B no presente experimento pode estar relacionado a dois principais aspectos: a modificação estabelecida, na qual apenas uma enzima amilolítica foi utilizada, e uma possível desnaturação proteica, face a alta temperatura da reação amilolítica, de 70 °C. Segundo Teo et al. (2000) a faixa de temperatura de desnaturação da orizenina está entre 47 e 66°C, de modo que esta poderia ser solubilizada durante o tratamento enzimático.

2.4 CONCLUSÃO

Na farinha de arroz, carboidratos e proteínas são os componentes presentes em maior quantidade.

O método SE-HPLC, originalmente desenvolvido para separar proteínas do trigo foi aplicado com algumas modificações de modo satisfatório, tendo determinado a presença predominante de proteínas poliméricas farinha de arroz.

Embora seja relacionado à qualidade de panificação, o percentual muito elevado de UPP observado pode ser indicativo de farinha inadequada para panificação.

O método A teve melhor desempenho na extração de orizenina, resultando em maiores rendimento de extração e teor de orizenina no concentrado.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE MASSA DE FARINHA DE ARROZ E DO CONCENTRADO PROTEICO DE ORIZENINA

3.1 INTRODUÇÃO

As propriedades viscoelásticas da massa de pão têm papel importante na qualidade dos produtos e é necessária sua determinação para a previsão do comportamento dos tipos distintos de farinha durante o processo de panificação. Vários métodos de medição destas propriedades são utilizados. O comportamento da massa de farinha pode ser medido de duas formas distintas: empírica e fundamental. Nos estudos em reologia fundamental de massa para pão e glúten, as medidas são usualmente conduzidas usando uma pequena tensão enquanto em medidas empíricas é usada uma grande tensão (ZAIDEL, CHIN e YUSOF, 2010).

Produtos de panificação isentos de glúten requerem o desenvolvimento de complexas redes com propriedades viscoelásticas, similar às massas de farinha de trigo, suficientes para manter o dióxido de carbono produzido durante a fermentação e a estrutura do miolo durante a expansão desse gás no assamento. Estudos que visam ao desenvolvimento dessas estruturas em farinha de arroz se utilizam com frequência das informações geradas por equipamentos e aparatos de medição das propriedades viscoelásticas (SIVARAMAKRISHNAN, SENGE e CHATTOPADHYAY, 2004; MARCO e ROSELL, 2008; OSZVALD et al., 2008).

Métodos desenvolvidos e rotineiramente utilizados para caracterização de massa de farinha de trigo estão sendo adotados com relativo sucesso para determinar as propriedades de mistura para massa de farinha de arroz (OSZVALD et al., 2008). A farinha de arroz tem suas propriedades funcionais regidas pela fração de orizenina, por meio de ligações dissulfídicas (MARTIN e FITZGERALD, 2002; TEO et al., 2000) as

quais, no entanto, podem restringir a expansão da fração de amido durante a gelatinização. O aumento ou diminuição do conteúdo de ligações dissulfídicas foi reportado como causa de alterações nas propriedades de pasta e textura da farinha de arroz (DERYCKE et al., 2005). O amido, componente mais abundante da farinha, e as proteínas de reserva sofrem uma transição de fase durante aquecimento.

A faixa de temperatura de desnaturação do isolado de orizenina foi determinada por Teo et al. (2000) na farinha de grãos de arroz recém-colhidos entre 47 °C e 66 °C, enquanto que o amido isolado desta farinha exibiu temperatura de gelatinização entre 66 °C e 89 °C.

A teoria química dos polímeros sugere que todas as macromoléculas amorfas são, acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), viscoelásticas ou elásticas, dependendo de sua estrutura (VOLLMERT, 1973 e FERRY, 1980 apud LAWTON, 1992).

Hoseney et al. (1986) sugeriram que o glúten é um polímero amorfo, o que explicaria sua viscoelasticidade, após hidratação, à temperatura ambiente. Caso isto seja verdadeiro, proteínas de outros cereais, como o arroz, também poderiam produzir massas viscoelásticas se aquecidas acima de sua T_g .

O objetivo deste trabalho foi determinar a influência da temperatura de processamento nas propriedades viscoelásticas da massa de farinha de arroz e do concentrado proteico de orizenina. Foram medidas as propriedades viscoelásticas: módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) da farinha de arroz e da orizenina por reometria e as propriedades de mistura (tempo de chegada e tempo de desenvolvimento da massa), determinadas em farinógrafo para massa de farinha de arroz com água, nas seguintes temperaturas: 28 °C, 35 °C e 50 °C.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Matéria-prima

Farinha de arroz, doada pela empresa PIRAHY Alimentos (São Borja, RS), foi recebida e tratada conforme descrito no item 2.2.1. Farinha de trigo, da marca Bunge Alimentos, foi obtida no comércio local. Concentrado proteico de orizenina foi obtido por dois métodos de extração, A e B, conforme descrito no item 2.2.4.

3.2.2 Delineamento Experimental

A análise da farinografia foi conduzido em um delineamento inteiramente casualizado disposto em um esquema em parcela subdividida, sendo na parcela o tipo de farinha (trigo e arroz) e na subparcela a temperatura de mistura das massas (28 °C, 35 °C e 50 °C). O experimento foi realizado em três repetições.

3.2.3 Farinografia

As propriedades farinográficas foram medidas com o Farinógrafo (Brabender, Inc., Alemanha) pelo método 54-21 da AACC (2000), com modificações. Farinhas de arroz e trigo foram pesadas (300g), com base em 14 % de umidade, e transferidas ao misturador do aparelho, o qual foi mantido à temperatura desejada (28 °C, 35 °C e 50 °C). Depois de agitar a farinha por 1 minuto, para equilíbrio da temperatura da farinha e do misturador, água também à temperatura estipulada foi adicionada à farinha para formação da massa. Da avaliação do farinograma foram obtidos os seguintes dados: absorção de água, tempo de chegada e tempo de desenvolvimento da massa.

3.2.3 Análises Reométricas

As propriedades reológicas da farinha de arroz e da orizenina foram determinadas em um reômetro HAAKE MARS (Modular Advanced Reometer System, Thermo Electron Corp., Alemanha), equipado com banho termostático (Phoenix 2C30P, Thermo Electron Corp., Alemanha), no Laboratório de Desenvolvimento e Simulação de Processos do DTA/UFV. Utilizou-se sensor de placas paralelas serrilhadas de 20 mm de diâmetro (PP 20S) para todas as amostras com uma distância de 1 mm entre elas.

A amostra de massa de farinha de arroz foi preparada em farinógrafo a temperatura ambiente (28 °C). A massa com 63,3 % de umidade, determinada em testes preliminares foi misturada até o desenvolvimento da massa. As amostras de massa de orizenina foram misturadas manualmente, para concentrado proteico de orizenina extraída pelo método A foi utilizado 1,9 mL de água para 1 grama de proteína e para o concentrado proteico de orizenina extraída pelo método B foi utilizado 2,0 mL de água para 1 grama de proteína. Antes das análises reológicas, as amostras foram mantidas em repouso por 5 minutos para estabilização da temperatura e rearranjo estrutural.

A região de viscoelasticidade linear de cada formulação foi determinada por meio da aplicação de uma varredura de tensão à frequência constante de 1 Hz. Para o teste oscilatório foi utilizado um valor de tensão dentro do intervalo de viscoelasticidade linear de cada amostra. No teste oscilatório, foi aplicada uma varredura de frequência (0,01 a 10 Hz) a uma tensão constante e os valores dos componentes elástico (G') e viscoso (G'') foram obtidos. A $\tan \delta$ (G''/G') foi calculada para cada ponto (MARCO e ROSELL, 2008). Posteriormente, uma varredura de temperatura (25 °C a 50 °C) a frequência de 1 Hz para verificar o comportamento viscoelástico da massa de farinha de arroz e dos concentrados proteicos de orizenina A e B em função da temperatura.

3.2.4 Análise estatística

Dados de farinografia foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e análise de regressão. Para testes de comparação de médias foram aplicados o teste de Tukey a nível de 5% de significância. Demais dados foi realizada análise estatística descritiva.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Farinografia

Leitura dos farinogramas (Figura 9) permitiu avaliar a consistência da massa durante sua formação, e foi determinada a absorção de água, o tempo de chegada (TC) e de desenvolvimento da massa (TDM). As médias das variáveis analisadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades de mistura das farinhas de arroz e trigo em diferentes temperaturas determinadas em farinógrafo.

Farinha	Temperatura (°C)	TC (min.)	TDM (min.)
Trigo	28 °C	0,9 a	10,8 A
	35 °C	0,8 a	10,3 A
	50 °C	0,8 a	1,5 B
Arroz	28 °C	75,7 b	116,3 a
	35 °C	94 b	106 a
	50 °C	41,2 c	89,5 b

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade

A farinha de arroz apresentou absorção de 63,3 % à 28 °C e 35 °C e absorção de 65,3% à 50 °C, farinha de trigo apresentou absorção de 57,3 % à 28 °C e 56,6 % à 35 °C e finalmente 54 % à 50 °C. O comportamento da farinha de arroz no teste de farinografia é diferente da farinha de trigo, pode-se verificar além de uma absorção de água relativamente alta uma maior lentidão para que a massa alcance consistência ótima para modelagem de pães, em todas as temperaturas testadas. Em farinha de trigo, a absorção é bastante influenciada pelo teor e proporção das proteínas formadoras do glúten, sendo maior nas farinhas com melhor qualidade de panificação (PYLER, 1998). Lazaridou et al. (2007) obteve 60,7 % de absorção de água para farinha de arroz comercial e o farinograma obtido por eles apresentou muita interferência e aumento da consistência com o tempo de mistura. Ainda nesse estudo, os autores determinaram a absorção de água da massa com 2 % de pectina e 2 % agarose e obtiveram resultados semelhantes à farinha de arroz misturada a 50 °C.

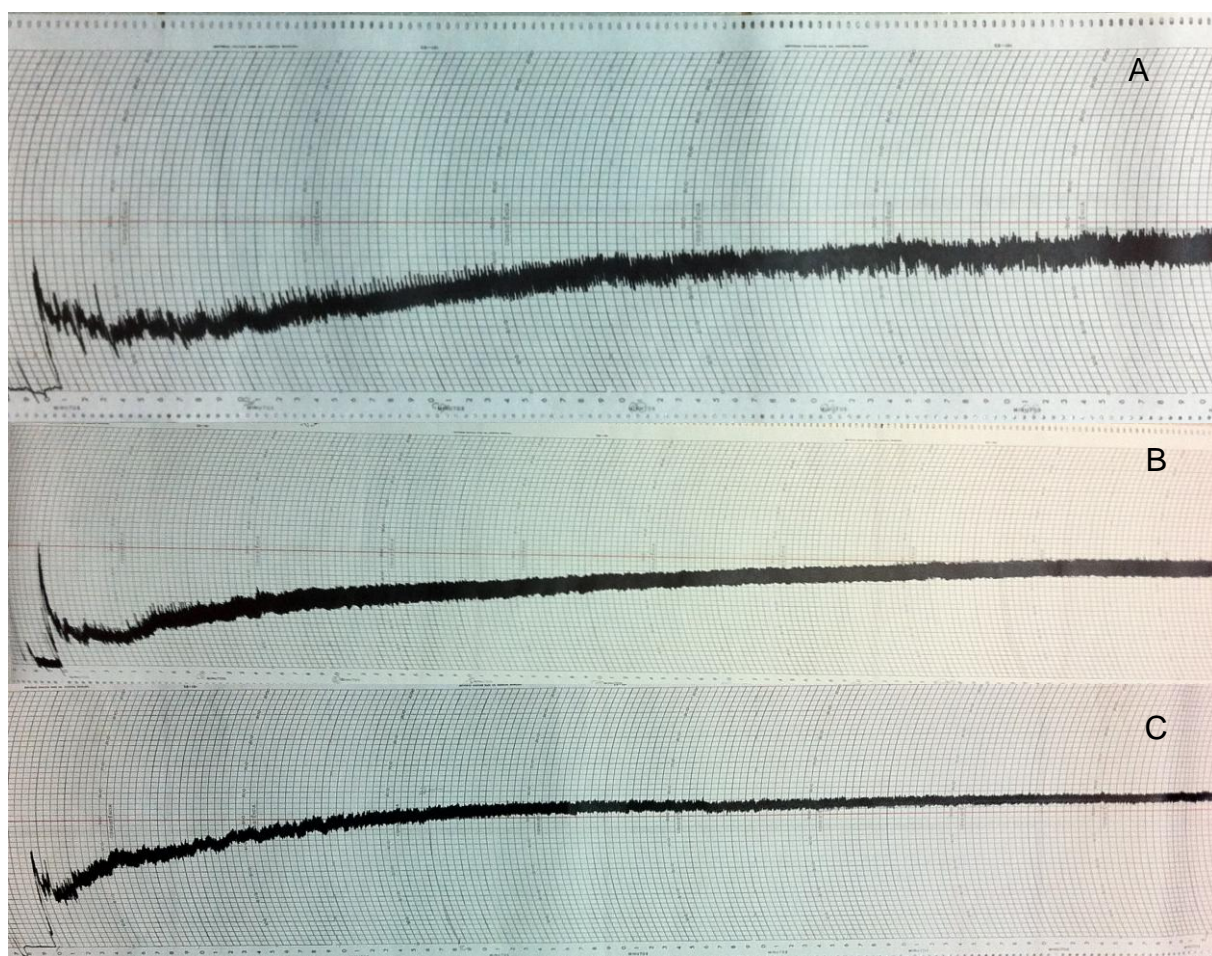


Figura 9 - Farinogramas de farinha de arroz às temperaturas de (A) 28 °C, (B) 35 °C e (C) 50 °C

O teste F foi significativo a 5 % de probabilidade para as duas variáveis e houve interação significativa da farinha e da temperatura para tempo de chegada (Tabela 5), mas para o tempo de desenvolvimento (Tabela 6) estes fatores atuam independentemente.

Tabela 5 - Resumo do quadro de análise de variância para farinha e temperatura no tempo de chegada (TC).

Fator de Variação	Grau de liberdade	Quadrado médio
Farinha (a)	1	21753,50347 *
Resíduo (a)	4	6,69097
Parcelas	5	21760,19444
Temperatura(b)	2	1074,88889 *
A x B	2	1084,05556 *
Resíduo (b)	8	70,90972
Total	17	

* Significativo a 5 % de probabilidade. Coeficiente de variação: Farinha= 7,28 %; Temperatura= 23,71 %

Tabela 6 - Resumo do quadro de análise de variância para farinha e temperatura no tempo de desenvolvimento da massa (TDM).

Fator de Variação	Grau de liberdade	Quadrado médio
Farinha(a)	1	42340,5 *
Resíduo (a)	4	88,02778
Parcelas	5	42428,52778
Temperatura(b)	2	503,18056 *
A x B	2	119,29167 ^{ns}
Resíduo (b)	8	47,73611
Total	17	

* Significativo a 5 % de probabilidade. ^{ns} não significativo a 5% de probabilidade. Coeficiente de variação: Farinha = 16,89 %; Temperatura = 12,44 %

A influência da temperatura no TC e no TDM foi significativa ($p < 0,05$); e o valor de ambas as variáveis foi quando as massas foram misturadas à 50 °C. A variação desses resultados depende, principalmente, do efeito que a temperatura tem sob os componentes da massa de farinha de arroz e do trigo. Para massa de farinha de arroz acredita-se que o calor afeta a mobilidade das proteínas e de outros constituintes susceptíveis,

como o amido, resultados estes semelhantes ao que foi observado por Sivaramakrishnan, Senge e Chattopadhyay (2004).

A Figura 10 representa os efeitos da temperatura de mistura nas propriedades de mistura TC e TDM. O modelo de 1º grau ajustado para farinha de arroz quanto ao TC e as temperaturas de 28 °C, 35 °C e 50 °C explicam 54,40 % da variação dos dados e está apresentado na Equação 2 . Para o TDM, o modelo de 1º grau, que explica 59,87 % dos dados encontra-se na Equação 3. Os modelos indicam ser necessário aumentar o tamanho da amostra de modo que a variação dos dados seja melhor explicada pelo modelo proposto.

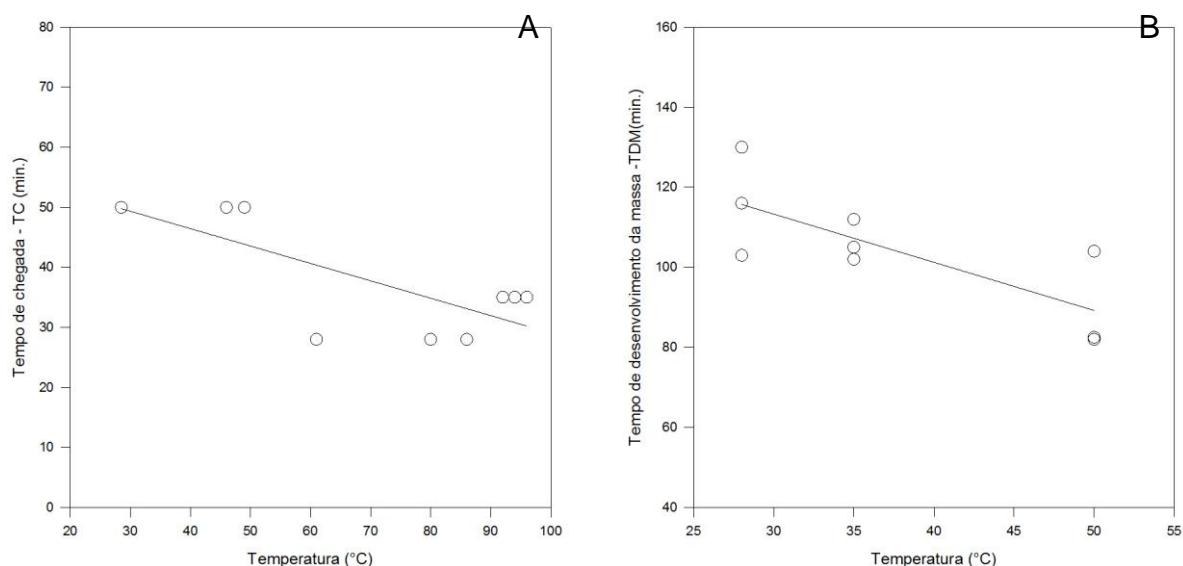


Figura 10 - Tempo de chegada (A) e tempo de desenvolvimento da massa (B) de farinha de arroz

$$TC=58,030-0,290\times(TEMPERATURA) \quad (2)$$

$$TDM=149,416-1,204\times(TEMPERATURA) \quad (3)$$

Em resultados reportados por Oszvald et al. (2008), as amostras de farinha de arroz com maior quantidade de proteínas poliméricas não extraíveis (UPP %) precisaram de mais tempo para desenvolver a massa. Como maior TDM foi observado para temperaturas mais baixas (28 °C e 35 °C) pode ser que a porcentagem de UPP também esteja negativamente correlacionada com temperatura de mistura. A farinha utilizada neste experimento teve a porcentagem de UPP calculada no Capítulo 2, com valor

considerado alto para cereais (59 %), o que poderia explicar o longo TC e TDM, comparados à farinha de trigo.

O farinograma padrão para farinha de trigo evidencia que a consistência e estabilidade são reduzidas após o pico de desenvolvimento de massa (Figura 11), e isto pode ser observado pela diminuição da espessura da curva e pela sua queda.

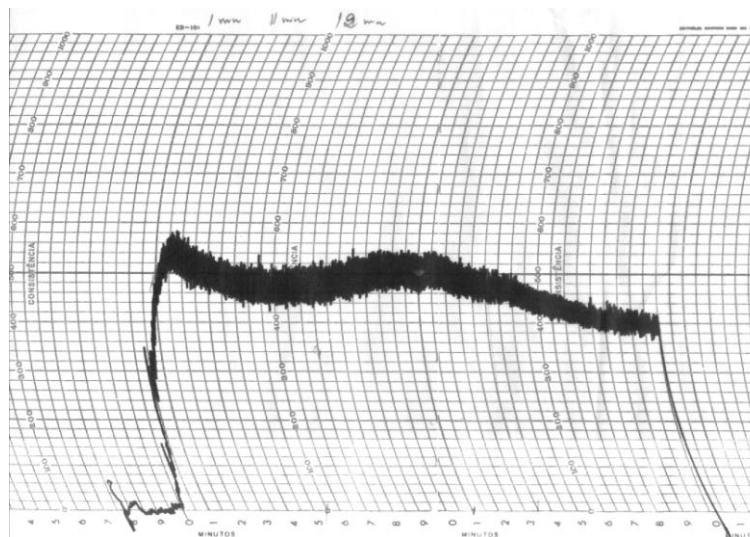


Figura 11 - Farinograma de farinha de trigo à 28 °C

Para a massa de farinha de arroz observou-se manutenção da estabilidade após o pico durante mais de 120 minutos de mistura, sem alteração na espessura da curva. Não foram encontradas referências na literatura que explicasse tal fenômeno. Sugere-se que este percentual de proteína polimérica não extraível favoreceu a formação de entrelaçamentos moleculares com elevada estabilidade a mistura.

3.3.2 Análises Reométricas

As propriedades reológicas, expressas como módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e $\tan \delta$, foram determinadas para as amostras de farinha de arroz, orizenina A e orizenina B.

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam o módulo elástico e o viscoso da farinha de arroz e concentrados proteicos de orizenina (método A e B). Essas Figuras incluem, para comparação, os dados dos módulos da farinha de trigo obtidos a 28 °C, temperatura ideal para o desenvolvimento do glúten no trigo. Todas as amostras exibiram comportamento de sólido viscoelástico, com o módulo elástico G' maior que o módulo viscoso G'' . A massa de farinha de trigo tem G' e G'' menores que as amostras de farinha de arroz em todas as temperaturas testadas, no entanto, esta também se apresenta como sólido viscoelástico.

Com aumento da temperatura de operação, houve aumento progressivo no valor de ambos os módulos G' e G'' da farinha de arroz, indicando que estas massas devem se comportar mais como sólidos (maior elasticidade), com conseqüente dificuldade para manipulação e moldagem quando processadas sob temperaturas mais elevadas. Resultados similares para a farinha de arroz foram reportados por Sivaramakrishnan, Senge e Chattopadhyay (2004) em massas a 25 °C. Uma hipótese para que isso tenha ocorrido é a diminuição do teor de água disponível no sistema, por exemplo, sendo absorvida pelos grânulos de amido, tornando a massa mais “dura”, conseqüentemente aumentando seu módulo elástico.

Ambos concentrados de orizenina (métodos A e B) exibiram módulos G' e G'' ainda maiores que da farinha de arroz. No entanto, o aumento de temperatura do teste provoca, aparentemente, uma tendência a diminuição do valor destes módulos G' e G'' , comportamento contrário ao observado na farinha de arroz. Estes resultados podem indicar que, mediante adequada temperatura de processamento, acima da T_g da farinha de arroz, as características viscoelásticas do concentrado proteico de orizenina podem exibir comportamento similar aos do glúten do trigo.

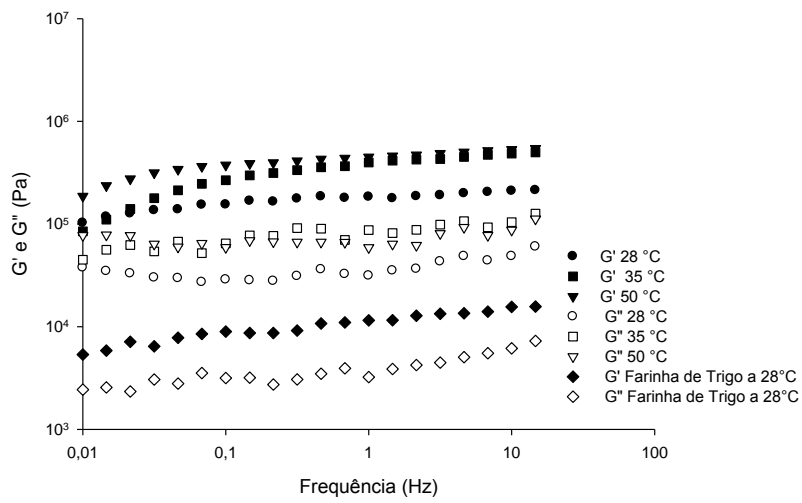


Figura 12 - Variação dos módulos G' e G'' com a temperatura para farinha de arroz. Farinha de trigo foi usada como referência.

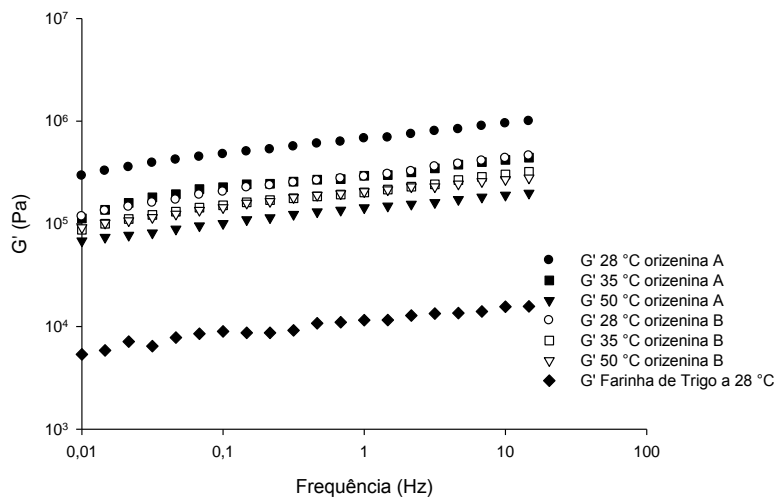


Figura 13 - Variação dos módulo G' em diferentes temperaturas para orizenina A e B. Farinha de trigo foi usada como referência.

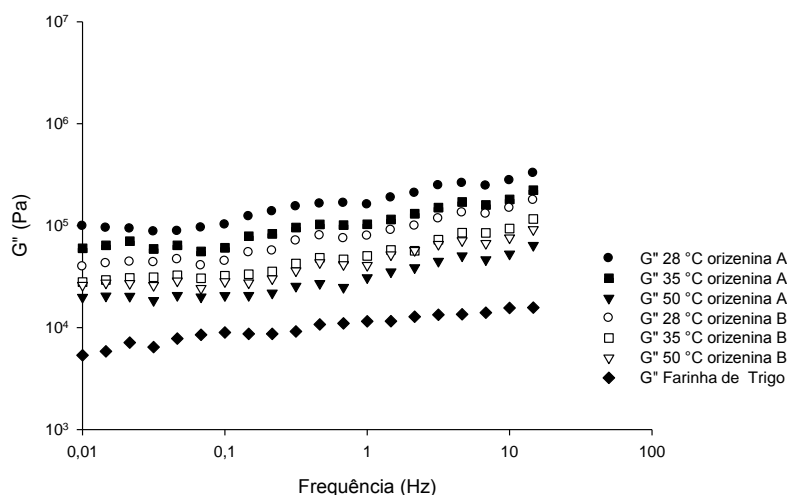


Figura 14 - Variação do módulo G'' em diferentes temperaturas para orizenina A e B. Farinha de trigo foi usada como referência.

De fato, as análises de varredura de frequência (Hz) indicaram valores de tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) todos próximos a 0,2 a 0,3 na temperatura de 50 °C (Figuras 15 e 16), demonstrando, nesta temperatura, comportamento de um polímero amorfo (STEFFE, 1996), similar ao glúten do trigo (HOSENEY et al, 1986). Bengoechea et al. (2007) sugeriram para o glúten, que também teve aumento do módulo elástico com aumento de temperatura, que o calor induzia ligações cruzadas que poderiam explicar o fortalecimento da rede. Observações similares em estudos reológicos dinâmicos foram feitas anteriormente para massa de farinha de trigo (DOBRSZCZYK e MORGENSTERN, 2003) e para massa de farinha de arroz (SIVARAMAKRISHNAN, SENGE e CHATTOPADHYAY, 2004).

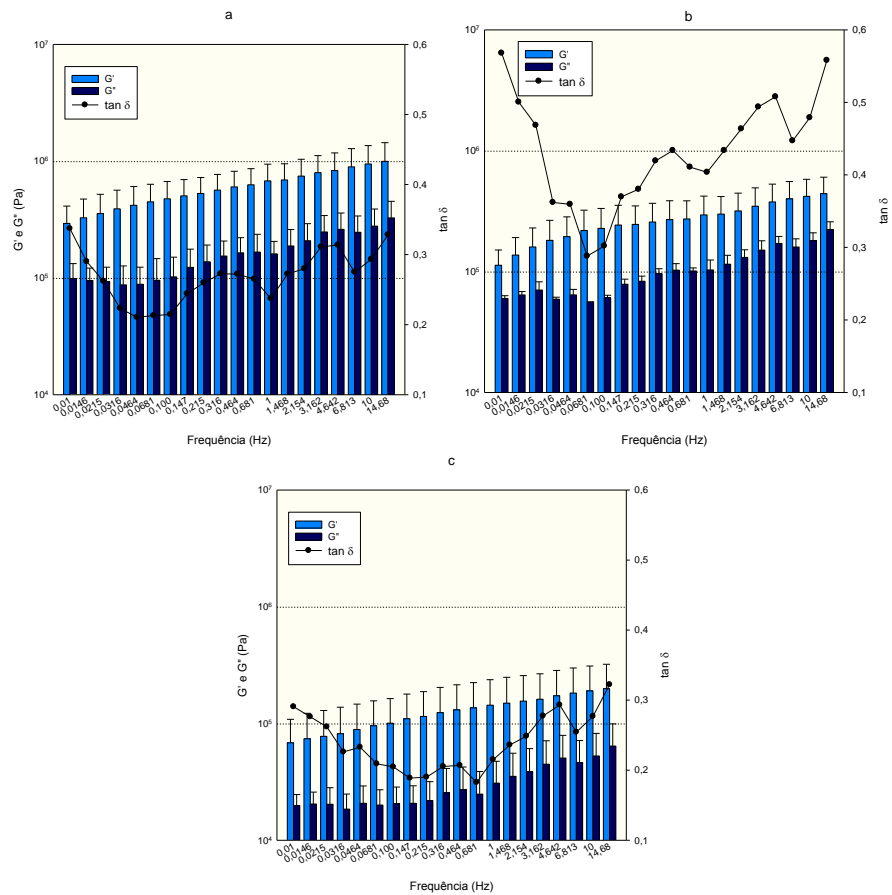


Figura 15 - Variação do G' , do G'' e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) para concentrado proteico de orizenina (método A): (a) 28 °C; (b) 35 °C; e (c) 50 °C

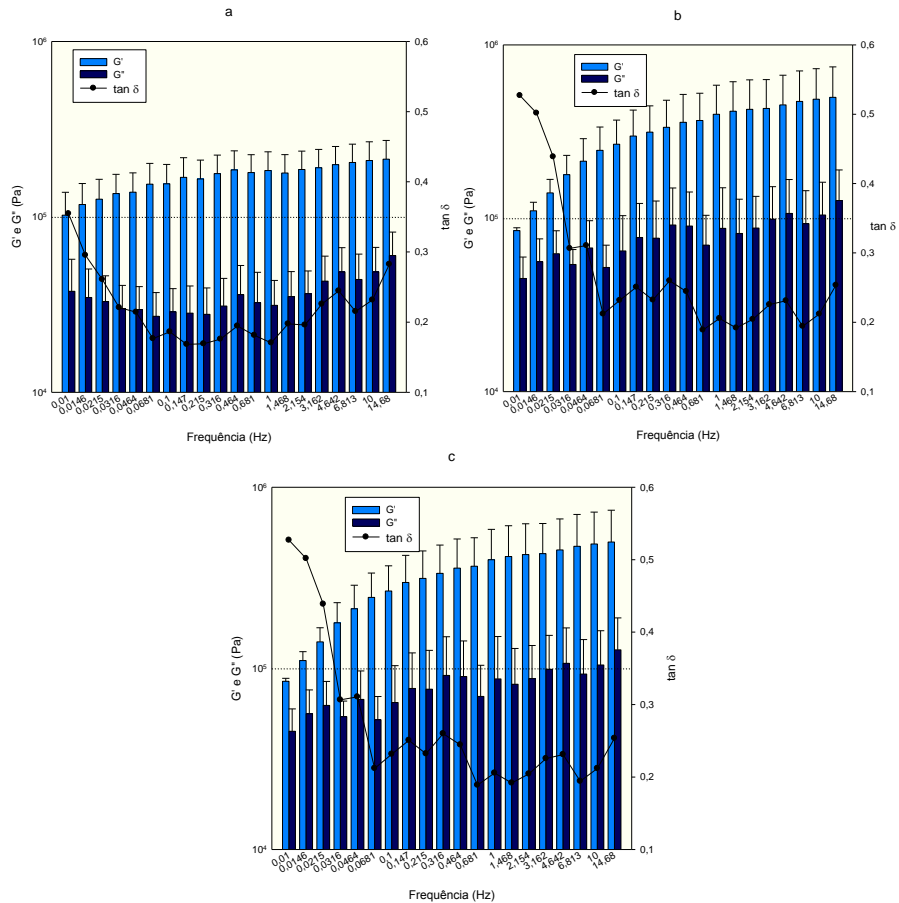


Figura 16 - Variação do G' , do G'' e tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) para farinha de arroz: (a) 28 °C e (b) 35 °C e (c) 50 °C

Os resultados da varredura de temperatura confirmam que com aumento da temperatura os módulos G' e G'' (Figura 17) aumentam para a massa de farinha de arroz e diminuem para o concentrado proteico de orizenina. Além disso, é possível observar que a tangente do ângulo de fase do concentrado proteico se mantém na faixa de polímero amorfo durante a varredura.

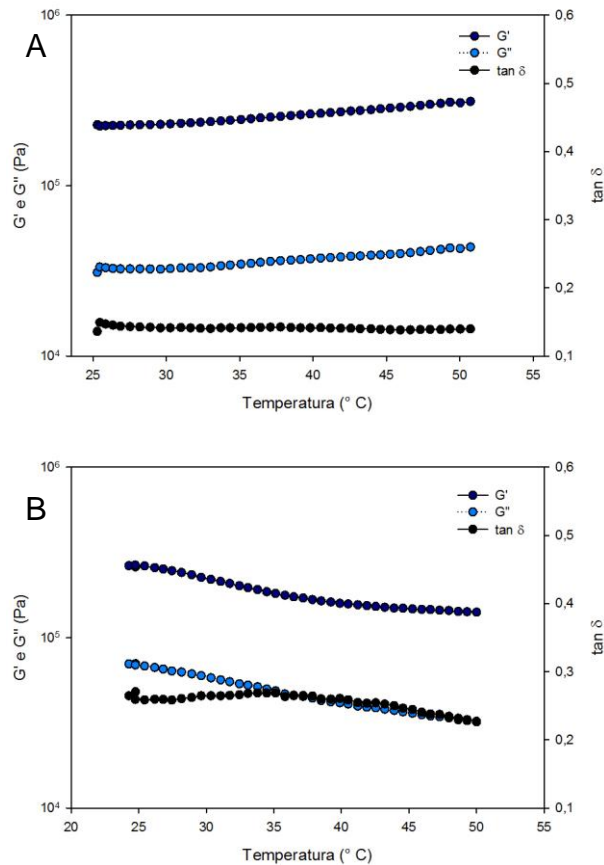


Figura 17- Varredura de temperatura na avaliação dos componentes de viscoelasticidade da farinha de arroz (A) e do concentrado proteico de orizenina A (B).

3.4. CONCLUSÃO

O aumento da temperatura diminuiu o tempo de chegada (min.) e o tempo de desenvolvimento da massa (min.) de farinha de arroz, sugerindo que temperaturas próximas à T_g favorecem as propriedades de mistura.

O aumento da absorção de água da farinha de arroz com o aumento da temperatura de desenvolvimento da massa indica um efeito da temperatura nos demais componentes da farinha de arroz, mais especificamente na capacidade de inchamento do amido.

Com a elevação da temperatura aumentaram os módulos G' e G'' da massa de farinha de arroz, enquanto para o concentrado proteico de orizenina, principalmente naquele obtida pelo método A, houve diminuição

dos módulos de viscoelasticidade. O comportamento diferenciado da farinha de arroz pode ser devido às características de viscosidade do amido.

Para o concentrado proteico de orizenina, o aumento da temperatura favoreceu a viscoelasticidade, uma vez que exibiu, sob temperatura de 50 °C, comportamento mais próximo ao da farinha de trigo a 28 °C (temperatura adequada à viscoelasticidade das proteínas do glúten do trigo).

Os resultados sugerem que é possível obter massas com características mais adequadas à panificação com o aumento da temperatura de processamento.

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

A alteração do comportamento viscoelástico da massa de farinha e do concentrado proteico de arroz com a variação de temperatura demonstrou ser possível utilizar o calor para modificar as proteínas da farinha de arroz de modo que esta seja mais adequada à panificação.

A viscolasticidade do concentrado proteico de orizenina foi favorecida pelo calor, mas isso não foi observado para farinha de arroz. Neste caso, seria interessante aumentar a concentração de proteínas, mais especificamente da orizenina, na farinha de arroz e utilizar o calor para adequar a massa de farinha de arroz à produção de pães.

Será necessário, primeiramente, estabelecer uma temperatura de trabalho mais próxima possível da temperatura de transição vítrea da proteína com base em resultados de análises de DSC. Para complementar esse trabalho, sugere-se que novas análises reométricas sejam realizadas com varredura de temperatura, a fim de aumentar a compreensão acerca do efeito da temperatura nas características viscoelásticas da farinha de arroz.

Finalmente, a farinha de arroz poderá ser submetida ao teste de panificação experimental, para comprovar a habilidade de uma massa de farinha de arroz, misturada próxima à temperatura de transição vítrea da orizenina, na produção de pães sem glúten com pouco ou nenhum aditivo e/ou coadjuvante adicionado.

REFERÊNCIAS

AACC. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved Methods**. 10th ed. St. Paul, Minnesota, 2000.

AGBOOLA, S.; DARREN, N.G.; MILLS, D. Characterization and functional properties of Australian rice protein isolates. **Journal of cereal science**. 41(3): 283-290. 2005.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 16a. ed. Gaithersburg, MD: AOAC International, 1998.

ARGUS Engineering. **Farinha de arroz**. Pelotas, RS, 2010. Disponível em <http://www.argus.com.br/site/interna.php?pag=produtoseacao=mostra_item_e_lin_codigo=25eite_codigo=38>. Acesso em: 09 jan. 2011.

BAI, J.; ZEBALLOS, E.; FRIED, M.; CORAZZA, G. R.; SCHUPPAN, D.; FARTHING, M. J. G.; CATASSI, C.; GRECO, L.; COHEN, H.; KRABSHUIS, J. H. Celiac Disease. **World Gastroenterology Organisation Practice Guidelines**, n.4. 18p. WGO, 2007.

BANNWART, A. Os benefícios da esponja na panificação. **Padaria Moderna**. Disponível em: <http://www.padariamoderna.com.br/lermias_materias.php?cd_materias=165>. Acesso em: 28 dez. 2011.

BEAN, M. M.; NISHITA, K.D. Rice flours for baking. In HOUSTON, D. F. (Ed). **Rice: chemistry and technology**, 2nd ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1985.

BENGOECHEA, C.; ARRACHIDB, A.; GUERRERO, A.; HILLB, S. E.; MITCHELL, J.R. Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behavior for gluten, casein and soya. **Journal of Cereal Science**, v. 45, p. 275–284, 2007.

BRASIL. Congresso Nacional. **Lei nº 8.543**, 23 de dezembro de 1992. Determina a impressão de advertência rótulos e embalagens industrializados

que contenham glúten , a fim de evitar a doença celíaca ou síndrome celíaca. Diário Oficial União, Brasília,DF, 16 de jan. de 1992.

BRASIL. Congresso Nacional. **Lei nº 10.674**, 16 de maio de 2003. Informação sobre a presença de glúten nos produtos alimentícios comercializados. Diário Oficial União, Brasília, DF, 19 de maio de 2003.

CAGAMPANG, B. G.; CRUZ, L. J.; ESPIRITU, S .G.; SANTIAGO, R. G. e JULIANO, B. O. Studies on The Extraction and Composition of Rice Proteins. **Cereal Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 145-155, 1966.

CELIAC DISEASE CENTER, The University Of Chicago. From care to cure. Disponível em: <http://www.cureceliacdisease.org/>. Acesso em: 16 de jan.2012.

CLERICI, M. T. P. S.; EL-DASH, A. A. Características tecnológicas de farinhas de arroz pré-gelatinizadas obtidas por extrusão termoplástica. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1543-1550, 2008.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **4º Levantamento da Safra de Grãos 2010/2011**. Brasília, 2011.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **3º Levantamento da Safra de Grãos 2011/2012**. Brasília, 2011a.

DECOUR, A. J. e HOSENEY, C. R. **Structure of Cereals**. In: Principles of cereal science and technology. Saint Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists. p.1-22, 2010.

DEMIRKESEN, I.; MERT, B.; SUMNU, G.; SAHIN, S. Rheological properties of gluten-free bread formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 295–303, 2010.

DEOBALD, H.J. Rice flours. In: HOUSTON, D.F. (Ed.). Rice: chemistry and technology. Saint Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemistry (AACC). p. 264-269, 1972.

DERYCKE,V; VERAVERBEKE, W. S.; VANDEPUTTE, G. E.; DE MAN, W.; HOSENEY, R. C.; DELCOUR, J. A. Impact of Proteins on Pasting and

Cooking Properties of Nonparboiled and Parboiled Rice. **Cereal Chemistry**, v.4 n. 82 p.468–474, 2005.

DICKEY, W. Endoscopy, Serology in the Diagnosis of Celiac Disease. **Digest and Liver Disease**, v. 34, p. 172-174, 2002.

DOBRSZCZYK, B.J.; MORGENSTERN, M.P. Rheology and the breadmaking process. **Journal of Cereal Science**, v.38, p. 229–245, 2003.

DORS, G. C.; CASTIGLIONI, G. L. e AUGUSTO-RUIZ, W. Utilização da farinha de arroz na elaboração de sobremesa. **Vetor**, v.16, n.1, p. 63-67, 2006.

FAO. Top 10 Countries by Rice, 2010. Disponível em http://faostat3.fao.org/home/index.html#VISUALIZE_TOP_20. Acesso em: 10 jan.2012.

FARINHA DE ARROZ: bom para quem produz, bom para quem consome. **Arroz Em Foco**,2007. Disponível em <<http://www.arroz.agr.br/site/arrozemfoco/070129.php>>. Acesso em: 09 jan. 2011.

FARINHAS: de trigo, de outros cereais e de outras origens. **Revista Aditivos e Ingredientes**. Ed.Insumos. n. 57, p. 42-47, 2008. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/98.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2011.

FASANO, A.; BERTI, I., GERARDUZZI T.; NOT, T.; COLLETI, R. B.; DRAGO, S.; ELITSUR, Y.; GREEN, P. H. R.; GUANDALINI, S.; HILL, I.D.; PIETZAK, M.; VENTURA, A.; THORPE, M.; KRYSZAK, D.; FORNAROLI, F.; WASSERMAN, S. S.; MURRAY, J. A.; HORVATH, K. Prevalence of celiac disease in at-risk and not-at-risk groups in the United States. **Archives of Internal Medicine**, v. 163, n. 3, p. 268–292, 2003.

FASANO, A. e CATASSI C. Current Approaches to Diagnosis and Treatment of Coeliac Disease: An Evolving Spectrum. **Gastroenterology**, v. 120, p. 636-651, 2001.

FELLOWS, P.J. Food Processing Technology - Principles and Practice. 2^a ed. Woodhead Publishing, 2000.

GALLAGHER, E.; GORMLEY, T. R., E ARENDT, E. K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, p. 143–152, 2004.

- GREEN, P. H. R.; ROSTAMI, K. e MARSH, M. N. Diagnosis of coeliac disease. **Best Practice & Research Clinical Gastroenterology**, n. 3, p. 389-400, 2005.
- GUJRAL, H. S. e ROSELL, C. M. Improvement of the Bread making quality of rice flour by glucose oxidase. **Food Research International**, v. 37, p. 75-81, 2004.
- GUPTA, R. B.; KHAN, K. e MACRITCHIE, F. Biochemical basis of flour properties in bread wheats. I. Effect of variation in the quantity and size distribution of polymeric protein. *Journal of Cereal Science*. v. 18, p. 23-41, 1993.
- HOSENEY, R. C.; ZELEZNAK, K.; LAI, C. S. Wheat gluten: a glassy polymer. **Cereal Chemistry**, v. 63, p. 285, 1986.
- HOSENEY, R. C. **Principios de ciencia y tecnologia de los cereales**. Acribia, Zaragoza:, 1991.
- HOUSTON, D. F. **Rice: chemistry and technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1972.
- HUTTNER, E.K.; ARENDT, E.K. Recent advances in gluten-free baking and the current status of oats. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 303-312, 2010.
- JU, Z. Y.; HETTIARACHCHY, N. S.; RATH, N. Extraction, denaturation and hydrophobic properties of rice flour proteins. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 2, p.229-232, 2001.
- JULIANO, B. O. **Rice: Chemistry and Technology**. 1985. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1985.
- JULIANO, B. O. **Polysaccharides, proteins, and lipids of rice**. In: *Rice: Chemistry and Technology*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists. P. 98-141, 1994.
- KADAN, R. S.; BRYANT, R. J. E MILLER ,J. A. Effects of Milling on Functional Properties of Rice Flour. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 4, p.940-944, 2008.

KOMATSU, S.; HIRANO, H. Rice seed globulin: a protein similar to wheat seed glutenin. **Phytochemistry**, v. 31, n. 10, p. 3455-3459, 1992.

LAWTON, J. W. Viscoelasticity of zein-starch doughs. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 351-355, 1992.

LAZARIDOU, A.; DUTA, D.; PAPAGEORGIOU, M.; BELC, N.; BILIADERIS, C.G. Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p.1033–1047, 2007.

LEITE, J. T. C.; MURR, F. E. X. e PARK, K. J. Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, n.1, p.83-96, 2005.

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, 2000.

MACRICHTIE, F.; LAFIANDRA, D. Structure-function relationships of wheat proteins. In:**Food Proteins and Their Applications**. Damodaran,S.; Paraf, A. eds. Marcel Dekker Inc., Ch. 10, p.293-324, 2007.

MARCO, C., ROSELL, C. M.. Functional and rheological properties of protein enriched gluten-free composite flours. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 94-103, 2008.

MARCONI, E.; CARCEA, M. Pasta from non traditional materials. **Cereal Foods World**, v. 46, p. 522–530, 2001.

MARTIN, M.; FITZGERALD, M. A. Proteins in rice grains influence cooking properties. **Journal of Cereal Science**, v. 36, p. 285-294, 2002.

MEIRA, P. **Safra cheia alerta para preço do arroz**. Correio do Povo, 28 de fevereiro de 2011. Disponível em: <<http://www.correiodopovo.com.br/Noticias/? Noticia=262439>>. Acesso em: 28 fev. 2011.

MURRAY, J. A. The widening spectrum of celiac disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 69, p. 354–365, 1999.

NIELSEN, S. **Food Analysis**, 3ª ed. KA/PP, New York, 2003.

NIEWINSKI, M. M. Advances in Celiac Disease and Gluten-Free Diet. **Journal of the AMERICAN DIETETIC ASSOCIATION**, v.108, p.661-672, 2008.

NISHITA, K. D. e BEAN, M. M. Grinding Methods: Their Impact on Rice Flour Properties”. **Cereal Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 46-49, 1982.

OLIVEIRA, T. M. de. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*)**. 2007. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

ORMENESE, R. C. S. C.; CHANG, Y. K. Massas alimentícias de arroz: uma revisão. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 20, n. 2, jul./dez. 2002.

OSBORNE, T. B. **The Proteins of the Wheat Kernel**. Carnegie Institute of Washington, Washington, DC, 1907.

OSZVALD, M., TÖMÖSKÖZI, S., LARROQUE, O., KERESZTÉNYI, E., TAMÁS, L., BÉKÉS, F. Characterization of rice storage proteins by SE-HPLC and micro z-arm mixer. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 68–76, 2008.

PANIFICAÇÃO – os ingredientes enriquecedores. **Food Ingredients Brasil**, n. 10, p. 22-27, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/114.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2011.

PARADA, A. e ARAYA, M. History of gluten and its effects on celiac disease. **Revista Medica de Chile**. v.138, n.10, p. 1319-1325. 2010.

PERAGINE, J. **Gluten intolerance and celiac disease explained**. In: Just 10 Pages Microbook Series, 2011. Disponível em: <http://injust10pages.com/products/categories/free_member_products>. Acesso em: 19 dez. 2011.

PEREIRA, J. M.; STORCK, C. R.; PEREIRA, G. W.; THROW, L. B.; DIAS, L. C. G.; GUERRA, A. R. Propriedades tecnológicas de pães preparados com farinha de arroz de baixa amilose e transglutaminase. In: Simpósio de Iniciação Científica, 17; Encontro de Pós-Graduação, 10., 2008, Pelotas, PR. **Anais...** Pelotas: UFPEL, 2008.

PIROZI, M.R. **Isogenic Wheat Lines in Determining Composition-Functionality Relationships**. 2003. 120 p. Dissertation (Ph.D. in Grain Science and Industry) – Kansas State University, Manhattan, KS, 2003.

PIROZI, M.R.; MARGIOTTA, B.; LAFIANDRA, D. e MACRITCHIE, F. Composition of polymeric proteins and bread-making quality of wheat lines with allelic HMW-GS differing in number of cysteines. **Journal of Cereal Science**. v.48, p.117–122, 2008.

PYLER, E. J. **Baking Science and Technology**. 3rd ed. Sosland Publishing Company. Kansas City, 1988.

QUAGLIA, G. *Ciência y tecnología de la panificación*. Acribia. Zaragoza, 1991.

ROSELL, C.M. E MARCO, C. **Rice**. In: *Gluten-free cereal products and beverages*. Oxford, UK . Elsevier, p. 81–100, 2008.

SANTOS, L. S. **Perfil protéico e qualidade de panificação em linhagens de trigo desenvolvidas para a região do cerrado brasileiro**. 2008. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

SCHENZ, T. W. **Thermal analysis**. In: Nielsen, S. *Food Analysis*, 3rd ed. KAP/PP, New York, p. 517-528., 2003.

SCIARINI, L. S.; RIBOTTA, P. D.; LEÓN, A. E. Influence of gluten-free flours and their mixtures on batter properties and bread quality. **Food Bioprocess Technology**, v. 3 , p. 3:577–585, 2008.

SCIARINI, L. S.; RIBOTTA, P. D.; LEÓN, A. E.; PÉREZ, G. T. Effect of hydrocolloids on gluten-free batter properties and bread quality.

International Journal of Food Science and Technology, v. 45, p. 2306–2312, 2010.

SHABBIR, M. A. **Biochemical and Technological Characterization of Pakistani Rice and Protein Isolates**. 2009, 174p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), University of Agriculture, Faisalabad, India, 2009.

SHEWRY, P. R. e HALFORD, N. G. Cereal seed storage proteins: structures, properties and role in grain utilization. **Journal of Experimental Botany**, v. 53, n. 370, p. 947–958, 2002.

SHIH, F. F. **Rice Proteins**. In: CHAMPAGNE, E. T. (ed.) **Rice: Chemistry and Technology**, 3rd ed. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 2004.

SILVA, S.A. CARVALHO, F.I.F.; NEDEL, J.L.; VASCONCELLOS, N.J.S.; CRUZ, P.J.; SIMIONI, D.; SILVA, J.A.G. Composição de subunidades de gluteninas de alto peso molecular (HMW) em trigos portadores do caráter "stay-green". **Ciência Rural**, v. 34, n. 3, p. 679–683, 2004.

SIVARAMAKRISHNAN, H.P.; SENGE, B. e CHATTOPADHYAY, P.K. Rheological properties of rice dough for making rice bread. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p.37–45, 2004.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**, 2^a ed. Freeman Press, East Lansing, MI, EUA, 1996.

SUGIMOTO, T.; TANAKA, K. e KASAI, Z. Molecular species in the protein body II (PB-II) of developing rice endosperm. **Agriculture and Biological Chemistry** v. 50, n. 12 p. 3031–3035, 1986.

TABILO-MUNIZAGA, G. e BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v.67, p.147-156, 2005.

TEDRUS, G.A.S.; ORMENESE, R.C.S.C.; SPERANZA, S.S.; CHANG, Y. K.; BUSTOS, F.M. Estudo da adição de vital glúten à farinha de arroz, farinha de aveia e amido de trigo na qualidade de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.1, p. 20–25, 2001.

TEO, C. H.; KARIM, A. A.; CHEAH, P. B.; NORZIAH, M. H. e SEOW, C. C. On the Roles of Protein and Starch in the Aging of Non-Waxy Rice Flour. **Food Chemistry**, v. 69, p. 229-236, 2000.

TORBICA, A.; HADNADEV, M.; DAPCEVIC, T. Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 626-632, 2010.

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental/BRASILFOODS (2008). **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - USP**. V. 5.0. Disponível em: <<http://www.fcf.usp.br/tabela>>. Acesso em: 28 fev. 2010.

VAN DER BORGHT, A.; VANDEPUTTE, G. E.; DERYCKE, V.; BRIJS, K.; DAENEN, G.; DELCOUR, J. A. Extractability and chromatographic separation of rice endosperm proteins. **Journal of Cereal Science**, v. 44, p. 68–74, 2006.

VIEIRA, C. R. Extração, hidrólise e remoção de fenilalanina das proteínas de farinha de arroz 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

WARSON, H. **Fundamentals of Polymer Chemistry**. In: FINCH, C. A. Applications of synthetic resin latices. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd. p. 1-48, 2001.

WU, Y., CHEN, Z.; LI, X.; WANG, Z. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 492–497, 2010.

YANO, H. Improvements in the Bread-Making Quality of Gluten-Free Rice Batter by Glutathione. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7949–7954, 2010.

YEH, A. I. **Preparation and applications of rice flour**. In: Champagne, E.T. (Ed.), *Rice: Chemistry and Technology*, 3^a ed. The American Association of Cereal Chemists, Inc., p. 495–539, 2004.

ZAIDEL, D. N. A.; CHIN, N. L. e YUSOF, Y.A. A review on rheological properties and measurements of dough and gluten. *Journal of Applied Sciences*, v.10, n.20, p. 2478-2490, 2010.

ZARINS, Z.; CHRASTIL, J. Separation and Purification of Rice Oryzenin Subunits by Anion-Exchange and Gel-Permeation Chromatography. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v. 40, p. 1599-1601, 1992.

ZHANG, P.; HE, Z.; ZHANG, Y; XIA, X.; CHEN, D. E ZHANG, Y. Association Between % SDS-Unextractable Polymeric Protein (%UPP) and End-Use Quality in Chinese Bread Wheat Cultivars. ***Cereal Chemistry***, v. 85, n. 5, p. 696-700, 2008.