

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Agroindustrial



Dissertação

**EXTRAÇÃO E TRATAMENTOS HIDROTÉRMICOS DE
AMIDO DE ARROZ**

Elessandra da Rosa Zavareze

Pelotas, 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Elessandra da Rosa Zavareze

EXTRAÇÃO E TRATAMENTOS HIDROTÉRMICOS DE AMIDO DE ARROZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial.

Orientador: Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Co-Orientador: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Pelotas, 2009

Dados de catalogação na fonte:

(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

Z39e Zavareze, Elessandra da Rosa

Extração e tratamentos hidrotérmicos de amido de arroz /
Elessandra da Rosa Zavareze. - Pelotas, 2009.

117f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de
Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. -
Pelotas, 2009, Moacir Cardoso Elias, Orientador; co-
orientador Alvaro Renato Guerra Dias.

1. Arroz 2. Amido resistente 3. Annealing 4. Textura
de gel 5. Microscopia 6. A-amilase I. Elias, Moacir Cardoso
(orientador) II. Título.

CDD 664.2

Banca examinadora:

Prof. Dr. Myriam de Las Mercedes Salas-Mellado

Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Agradecimentos

À minha família, que apesar de distante, sempre esteve presente na minha vida e sempre compartilhou todos meus momentos felizes e tristes, não tenho palavras para descrever o quanto amo minha família, pois sempre me apoiou em todas minhas decisões. Aos meus irmãos (Luciéle e Gladimir). À minha mãe (Edila Zavareze), minha maior incentivadora. Ao meu pai (Vitório Zavareze), que infelizmente não está mais aqui, mas tenho certeza que ele está muito orgulhoso, pois sempre acreditou em mim e sabe todo meu esforço de estar aqui hoje. Ao Reges, meu marido, agradeço pela compreensão da minha ausência em muitos momentos, é uma pessoa muito especial e sempre esteve do meu lado.

Ao Prof. Alvaro Renato Guerra Dias pela orientação e participação integral deste trabalho, sou imensamente grata pelo incentivo, apoio e confiança, tenho grande admiração pela forma que trabalha, demonstrando entusiasmo e amor pela pesquisa, além de um grande amigo.

Ao Prof. Manoel Artigas Schirmer pela ajuda científica e pela amizade.

Ao Prof. Moacir Cardoso Elias pelo apoio, receptividade e ao empenho para integração da equipe do laboratório.

À Prof.^a Myriam e ao Prof. Carlos da FURG que foram minha segunda família durante minha graduação, pelo apoio e amizade.

À minha grande amiga Kessiane que sempre esteve ao meu lado, sou muito grata a ela e a família dela pelo carinho e amizade.

Ao Luiz Antonio Suita pela ajuda nas realizações das análises de microscopia (Embrapa – Clima Temperado).

À Andressa, Gabriela e Shanise que tiveram grande participação neste trabalho, me ajudaram muito e sempre muito dispostas, além de grandes amigas. Ao Marcio que juntamente com as meninas da química de alimentos me ajudaram muito durante a etapa de extração de amido e que compartilharam comigo os calos nas mãos, para retirar o amido dos copos da centrífuga.

Aos meus colegas do laboratório, Letícia, grande amiga, uma pessoa admirável pela persistência e exemplo de determinação. A Cátia, a Juliane, a Ana Paula, a Franciela e ao Gilberto pela ajuda durante a realização do projeto e pela grande amizade. A toda equipe do laboratório de grãos que com certeza cada um contribuiu um pouco para realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

Á Deus

Á minha família

Aos meus amigos

Resumo

ZAVAREZE, Elessandra da Rosa. **Extração e tratamentos hidrotérmicos de amido de arroz**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O amido de arroz, por possuir uma ampla faixa no seu conteúdo de amilose, é um produto que apresenta a possibilidade de múltiplas aplicações industriais, que pode ser aumentada por modificações em sua estrutura. A obtenção de amidos modificados por processos físicos apresenta vantagens de não utilizar reagentes químicos na produção que poderiam causar efeitos alérgicos, além do aumento na poluição industrial. O objetivo do trabalho foi avaliar o rendimento de extração do amido de arroz e a influência do tratamento térmico em baixa umidade e do *annealing* sobre as propriedades dos amidos de arroz com diferentes níveis de amilose. Os amidos foram extraídos pelo método alcalino com NaOH 0,1%. Para o tratamento em baixa umidade, os amidos tiveram suas umidades ajustadas para 15%, 20% e 25%, com autoclavagem a 110°C durante uma hora. Para o processo de *annealing*, o amido de arroz foi tratado com excesso de água em banho-maria durante 16 horas em temperaturas de 45, 50 e 55°C. Nos amidos foram avaliados poder de inchamento, solubilidade, propriedades viscoamilográficas, textura de gel, capacidade de absorção de óleo, amido resistente, microscopia e suscetibilidade enzimática à ação da α -amilase. Os tratamentos hidrotérmicos reduziram o poder de inchamento e a solubilidade dos amidos. No amido de alta amilose houve maior efeito do tratamento térmico em baixa umidade sobre as propriedades viscoamilográficas do que nos amidos de média e de baixa amilose, com aumento da temperatura de pasta e reduções no pico de viscosidade, na quebra, na viscosidade final e na retrogradação. O *annealing* reduziu o pico de viscosidade do amido de alta amilose e aumentou o de baixa amilose. Os amidos de arroz submetidos ao *annealing* apresentaram menor viscosidade final e retrogradação em comparação aos nativos, com exceção do amido de baixa amilose que aumentou a retrogradação. Os tratamentos hidrotérmicos provocaram aumento na dureza de gel dos amidos, com exceção dos amidos de baixa amilose tratados por *annealing* a 50 e 55°C, que apresentaram menor dureza de gel. Os tratamentos hidrotérmicos aumentaram o teor de amido resistente dos amidos e promoveram aumentos nos percentuais de hidrólise enzimática com α -amilase.

Palavras-Chave: amido resistente, *annealing*, textura de gel, microscopia, α -amilase

Abstract

ZAVAREZE, Elessandra da Rosa. **Extração e tratamentos hidrotérmicos de amido de arroz**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The rice starch by wide range in their content of amylose is a product that presents the possibility of wide industrial application, which can be increased by changes in its structure. Modified starch by physical processes has advantages of not using chemicals reagents in the production that could cause allergic effects, besides the increase in industrial pollution. The objective of this research was to evaluate the rice starch extraction yield and the influence of heat-moisture treatment and annealing on the properties of rice starches with different levels of amylose. The starches were extracted by alkaline method with 0.1% NaOH. For the low-moisture treatment the starches were adjusted to 15, 20, 25% moisture and autoclaving at 110°C for one hour. To the annealing process, rice starch was treated with excess water at 45, 50 e 55°C for 16 hours. The swelling power, solubility, pasting properties, gel texture, oil absorption capacity, resistant starch, morphology and enzymatic susceptibility of starches were evaluated. Hydrothermal treatments reduced the swelling power and solubility of starches. The biggest effect on the pasting properties occurring in high-amylose starches treated with low-moisture. The pasting temperature was increased and reduced the peak viscosity, breakdown, final viscosity and the setback. The annealing reduced the peak viscosity in the starch of high-amylose and increased in the low-amylose. Rice starch submitted to annealing showed lower final viscosity and setback compared to natives, with exception of low amylose starch which increased the setback. Hydrothermal treatment increased hardness on starch gel, with exception of low-amylose starches treated at 50 and 55°C. Hydrothermal treatments increased the content of resistant starch and increased the percentage of enzymatic hydrolysis with α -amylase.

Keywords: resistant starch, annealing, gel texture, microscopy, α -amylase

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do grânulo de amido.....	18
Figura 2. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido.....	19
Figura 3. Cadeia de amilopectina.....	22
Figura 4. Difrátogramas de raio -X de diferentes amidos. (A) refere-se ao padrão tipo A de amidos de cereais, (B) tipo B de amidos de tubérculos, (C) tipo C de amidos de leguminosas, e (V) tipo V de amilose complexada.....	23
Figura 5. Condições hidrotémicas do tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) e do <i>annealing</i> (ANN).....	31
Figura 6. Mecanismo do processo de <i>annealing</i> . (A) hidratação em temperatura ambiente e desidratação; (B) amido nativo seco; (C) amido durante o <i>annealing</i>	35
Figura 7. Fluxograma de extração de amido de arroz pelo método alcalino.....	38
Figura 8. Método para determinação de amido disponível e resistente <i>in vitro</i> , segundo Walter et al. (2005).....	42
Figura 9. Rendimento de extração dos amidos de arroz com diferentes teores de amilose.....	49
Figura 10. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de alta amilose.....	51
Figura 11. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de média amilose.....	52
Figura 12. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de baixa amilose.....	52
Figura 13. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de alta amilose.....	59
Figura 14. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de média amilose....	59
Figura 15. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de baixa amilose.....	60

Figura 16. Dureza de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	61
Figura 17. Flexibilidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	62
Figura 18. Coesividade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	62
Figura 19. Gomosidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	63
Figura 20. Grânulos de amido de arroz de alta amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).....	68
Figura 21. Grânulos de amido de arroz de média amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).....	69
Figura 22. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).....	70
Figura 23. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de alta amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	74
Figura 24. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de média amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	75
Figura 25. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de baixa amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.....	75
Figura 26. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas (45, 50 e 55 °C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de alta amilose.....	77
Figura 27. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas (45, 50 e 55 °C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de média amilose.....	77
Figura 28. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas (45, 50 e 55°C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de baixa amilose.....	78
Figura 29. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de alta amilose.....	82

Figura 30. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de média amilose.....	83
Figura 31. Efeito do <i>annealing</i> em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de baixa amilose.....	83
Figura 32. Dureza de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	84
Figura 33. Flexibilidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	85
Figura 34. Coesividade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	85
Figura 35. Gomosidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	86
Figura 36. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de alta amilose submetido ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	92
Figura 37. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de média amilose submetido ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	92
Figura 38. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de baixa amilose submetido ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	93
Figura 39. Grânulos de amido de arroz de alta amilose nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C (b).....	95
Figura 40. Grânulos de amido de arroz de média amilose nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C (b).....	96
Figura 41. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C (b).....	97
Figura 42. Grânulos de amido de arroz de alta amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C (b).....	99
Figura 43. Grânulos de amido de arroz de média amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C(b).....	100
Figura 44. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao <i>annealing</i> sob 55 °C (b).....	101

Lista de Tabelas

Tabela 1. Programação do RVA utilizada nas análises de propriedades de pasta..	44
Tabela 2. Caracterização das farinhas de arroz com diferentes teores de amilose.....	47
Tabela 3. Teor de amilose e composição química dos amidos de arroz com diferentes conteúdos de amilose extraídos pelo método alcalino.....	50
Tabela 4. Coeficientes de correlação (r) entre amidos de diferentes teores de amilose, resíduos de proteínas, lipídios, cinzas e rendimento de extração.....	50
Tabela 5. Propriedades viscoamilográficas de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.....	56
Tabela 6. Capacidade de absorção de óleo de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.....	65
Tabela 7. Teor de amido resistente de amidos de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.....	67
Tabela 8. Porcentagem de hidrólise dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade pela ação da α amilase.....	72
Tabela 9. Propriedades viscoamilográficas de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	80
Tabela 10. Capacidade de absorção de óleo de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	87
Tabela 11. Teor de amido resistente de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas.....	88
Tabela 12. Porcentagem de hidrólise dos amidos de arroz com alta, média e de baixa amilose submetidos ao <i>annealing</i> em diferentes temperaturas pela ação da α amilase.....	90

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Composição e aspectos nutricionais do arroz	15
2.2 Estrutura e características dos grânulos de amido.....	17
2.2.1 Estrutura e organização	17
2.2.2 Amilose e amilopectina.....	20
2.2.3 Estrutura cristalina.....	22
2.3 Propriedades do amido	23
2.3.1 Poder de inchamento e solubilidade	24
2.3.2 Gelatinização e retrogradação	25
2.3.3 Comportamento térmico.....	26
2.4 Extração de amido de arroz	27
2.5 Hidrólise do amido e amido resistente	28
2.5.1 Hidrólise	28
2.5.2 Amido resistente.....	30
2.6 Amidos modificados	31
2.6.1 Tratamento térmico em baixa umidade	32
2.6.2 <i>Annealing</i>	33
2.6.3 Aplicações de amidos modificados hidrotérmicamente	36
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 Material.....	37
3.2 Extração do amido de arroz	37
3.3 Tratamentos hidrotérmicos.....	39
3.3.1 Tratamento térmico em baixa umidade	39
3.3.2 <i>Annealing</i>	39
3.4 Caracterização das farinhas e dos amidos.....	40
3.4.1 Determinação de amilose.....	40
3.4.2 Composição química.....	40
3.4.3 Determinação de amido disponível e amido resistente	41
3.5 Propriedades do amido	43
3.5.1 Poder de inchamento e solubilidade	43

3.5.2 Propriedades viscoamilográficas.....	43
3.5.3 Perfil de textura do gel.....	44
3.5.4 Capacidade de absorção de óleo.....	45
3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura	45
3.5.6 Suscetibilidade enzimática à ação da α -amilase.....	45
3.6 Análise estatística	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Caracterização química das farinhas	47
4.2 Rendimento de extração de amido.....	48
4.3 Caracterização química dos amidos	49
4.4 Correlação de Pearson	50
4.5 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)	51
4.5.1 Poder de inchamento e solubilidade	51
4.5.2 Propriedades viscoamilográficas.....	55
4.5.3 Perfil de textura do gel.....	61
4.5.4 Capacidade de absorção de óleo.....	65
4.5.5 Teor de amido resistente.....	66
4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura	68
4.5.7 Suscetibilidade enzimática à α -amilase.....	71
4.5.7.1 Porcentagem de hidrólise dos amidos.....	71
4.5.7.2 Cinética de hidrólise dos amidos.....	74
4.6 <i>Annealing</i>	77
4.6.1 Poder de inchamento e solubilidade	77
4.6.2 Propriedades viscoamilográficas.....	79
4.6.3 Perfil de textura do gel.....	84
4.6.4 Capacidade de absorção de óleo.....	87
4.6.5 Teor de amido resistente.....	88
4.6.6 Suscetibilidade enzimática a α -amilase.....	89
4.6.6.1 Porcentagem de hidrólise dos amidos.....	89
4.6.6.2 Cinética de hidrólise dos amidos.....	91
4.6.7 Microscopia eletrônica de varredura	94
5 CONCLUSÕES	103
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

O arroz é consumido no Brasil, principalmente, na forma de grãos inteiros, descascados e polidos, sendo que a sua utilização como produtos industrializados é bastante restrita. Entretanto, o aproveitamento de seus subprodutos torna-se viável, pois, durante o beneficiamento do arroz, resultam aproximadamente 14% de grãos quebrados, que apresentam menor valor comercial. Uma das alternativas para agregar valor aos grãos quebrados seria a extração de amido, transformando essa matéria-prima em um produto com maior interesse industrial e comercial.

O amido de arroz não possui um volume de produção expressiva, no entanto, suas características especiais deveriam ser mais bem exploradas. O pequeno tamanho dos grânulos de amido de arroz e sua ampla faixa de teor de amilose ampliam as oportunidades para o desenvolvimento do mercado de amido. O amido de arroz é utilizado como ingrediente em vários alimentos e produtos industriais, tais como, sobremesas, produtos de panificação, fórmulas infantis, produtos hipoalergênicos e substituto de gorduras.

Existe uma grande vantagem no uso de modificações físicas sobre as químicas, pois os amidos modificados por processo físico não são limitados pela legislação quanto às quantidades utilizadas, sendo considerados como ingrediente. Apesar da vantagem dos amidos modificados fisicamente, são poucos os relatos de literatura sobre modificações físicas e existe um número muito maior de pesquisas e patentes com modificações químicas.

Os tratamentos térmicos de baixa umidade e de *annealing* são modificações físicas que alteram as propriedades físico-químicas do amido, sem acarretar mudanças na estrutura molecular. No tratamento térmico em baixa umidade o amido é aquecido a temperaturas acima da temperatura de gelatinização, mas com umidade insuficiente para gelatinizá-lo, geralmente em uma faixa restrita de 15 a 30% de umidade, durante um período de tempo. Enquanto no *annealing* uma suspensão de amido é submetida à temperatura superior à de transição vítrea e ligeiramente inferior à temperatura de gelatinização, em excesso de água durante um período de tempo.

O objetivo do trabalho foi avaliar o rendimento de extração de amido de arroz com alta, média e baixa amilose pelo método alcalino e verificar a influência do

tratamento térmico em baixa umidade e do *annealing* sobre as propriedades físico-químicas, propriedades de pasta, textura de gel, microscopia e suscetibilidade enzimática dos amidos tratados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Composição e aspectos nutricionais do arroz

O arroz (*Oryza sativa L.*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. É importante fonte de calorias na alimentação humana, além de contribuir significativamente no suprimento das necessidades de alguns minerais da dieta (WALTER et al., 2008).

Segundo IBGE (2009), a produção brasileira de arroz esperada para a safra 2009 é de 12,2 milhões de toneladas, superior em 0,5% à obtida em 2008, destacando-se o Rio Grande do Sul como maior produtor nacional. O arroz pode ser utilizado para consumo humano sob diversas formas: arroz polido, parboilizado e integral; óleo e farinha comercial de arroz, entre outros. Grande parte do arroz polido é consumida diretamente após cozimento, mas uma parte significativamente crescente tem sido usada industrialmente na produção de farinha de arroz que é, posteriormente, utilizada como aditivo em géis, pudins, sorvetes e outros produtos similares devido às suas propriedades nutricionais, sua hipoalergenicidade, por apresentar sabor agradável e não interferir na cor do produto final (SHIH e DAIGLE, 2000). Essas propriedades tecnológicas, sensoriais e nutricionais são de grande interesse na formulação de novos produtos com características especiais (NABESHIMA e EL-DASH, 2004; NAVES, 2007).

A composição nutricional do arroz sofre variações em função das diferentes formas de processamento do grão. As vitaminas e sais minerais deste cereal estão concentrados nas camadas superficiais da cariópse e no germe. A remoção destes durante o processo de beneficiamento causa uma grande redução do seu valor nutricional (AMATO et al., 2002). Os carboidratos são os principais constituintes do

arroz e são representados basicamente pelo amido (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004), que corresponde a aproximadamente 90% da matéria seca do arroz polido, estando presente principalmente no endosperma (BAO et al., 2004). O farelo e o germe apresentam principalmente fibras, contendo pequenas quantidades de outros carboidratos (WALTER et al., 2008). O amido de arroz contém dois tipos de macromoléculas, amilose e amilopectina. O teor de amilose constitui uma variável de grande interesse no processamento e tecnologia do arroz, sendo maior determinante da capacidade de aglutinação dos grãos (KENNEDY e BURLINGAME, 2003; NAVES, 2007).

O conteúdo protéico do arroz é em média de 7,5% (base úmida), oscilando entre 5% e 13%, dependendo principalmente das diferenças varietais (KENNEDY e BURLINGAME, 2003), havendo redução neste teor à medida que são retiradas as camadas superficiais do grão, pois o teor de proteínas diminui progressivamente da periferia para o interior da cariopse (GOMES e MAGALHÃES, 2004). A proteína do arroz é constituída por diferentes frações protéicas, classificadas em relação a sua solubilidade, em albuminas (solúveis em água), globulinas (solúveis em soluções salinas), prolaminas (solúveis em álcool) e glutelinas (solúveis em álcalis). A fração das glutelinas corresponde à maior parte das proteínas do arroz, o que representa cerca de 80% (VIEIRA et al., 2008). Apesar da deficiência em lisina, o arroz apresenta, entre os cereais, o teor mais elevado deste aminoácido (MAIA et al., 2000).

O arroz polido possui baixo conteúdo de lipídios (menos de 1%). No entanto, o grão integral pode conter até 3%, pois cerca de 80% dos lipídios do grão se encontram em suas camadas periféricas. Apesar dos baixos teores de lipídios no arroz, estes são ricos em ácidos graxos insaturados - oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) (ZHOU et al., 2003). Os ácidos graxos insaturados possuem um papel importante em vários processos fisiológicos e que, por não serem sintetizados pelo organismo humano, devem ser supridos pela alimentação (WALTER et al., 2008).

Da mesma forma como acontece para as proteínas e os lipídios, a maioria das fibras do grão de arroz é perdida no processo de polimento. Os polissacarídeos não digeridos pelas enzimas no trato gastrointestinal, como celulose, hemiceluloses, amido resistente e pectinas, fazem parte da fração fibra alimentar, que pode ser dividida em solúvel e insolúvel. Sua concentração é maior nas camadas externas do grão e diminui em direção ao centro (WALTER et al., 2008).

O conteúdo mineral varia nas diferentes frações do grão de arroz, apresentando maior concentração nas camadas externas. No arroz com casca o silício é o componente dominante, enquanto no arroz integral e polido, destacam-se fósforo, potássio e magnésio. O ferro e o zinco estão disponíveis em baixas concentrações no grão de arroz, apresentando destaque pelo papel relevante que desempenham na nutrição e saúde dos indivíduos (JULIANO e BECHTEL, 1985). Embora o arroz integral tenha maior concentração de minerais do que o polido, isso não significa maior quantidade de minerais absorvidos pelo organismo, pois a biodisponibilidade pode ser afetada pela presença de fibras e ácido fítico. Durante a parboilização ocorre migração de minerais das camadas externas para o endosperma, aumentando o conteúdo mineral comparado ao arroz branco (JULIANO, 1993). As vitaminas estão mais concentradas nas camadas periféricas do grão, incluindo o germe, portanto existem diferenças consideráveis em seus teores no arroz integral em relação ao polido (JULIANO, 1993). Mesmo possuindo pequenos teores de vitaminas A, C e D, o arroz pode ser importante fonte de tiamina, niacina, pirodoxina, biotina, riboflavina e vitamina E (GOMES e MAGALHÃES, 2004).

2.2 Estrutura e características dos grânulos de amido

2.2.1 Estrutura e organização

O amido, que se apresenta em forma de grânulos com tamanho variável, é composto pelas macromoléculas amilose e amilopectina. A amilose e a amilopectina não existem livres na natureza, mas como agregados semi-cristalinos organizados sob a forma de grânulos. O tamanho, a forma e a estrutura desses grânulos de amido variam com as fontes botânicas. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 μm , e os formatos podem ser regulares ou irregulares (LIU, 2005).

A funcionalidade do amido é devido a proporção das macromoléculas presentes, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (CEREDA, 2001).

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas compostos de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial, as macromoléculas formam pontes de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas (GALLANT et al., 1997). O grânulo de amido é birrefringente, e sob luz polarizada, apresenta uma imagem em forma de cruz, denominada de Cruz de Malta. Entretanto, a birrefringência não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim, num alto grau de organização molecular dos grânulos (ZOBEL, 1988). A proporção de amilose e amilopectina, e suas estruturas moleculares diferenciam os amidos de origens botânicas distintas, cultivares e diferentes condições de cultivo (KITAHARA e COPELAND, 2004). A estrutura e a organização do grânulo são visualizadas na Figura 1.

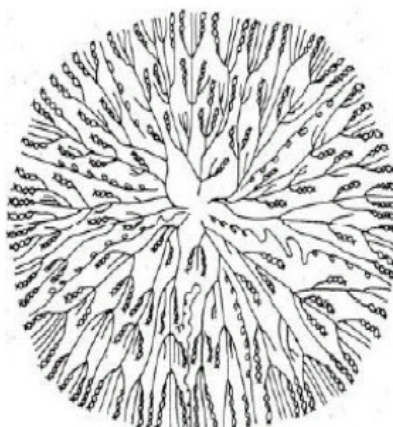


Figura 1. Representação esquemática do grânulo de amido

Fonte: Lineback (1986) apud Matsugma (2006).

Os grânulos apresentam um hilo, que constitui o centro de nucleação, ao redor do qual se desenvolve o grânulo (WHISTLER e DANIEL, 1993). Os grânulos de amido apresentam regiões cristalinas e amorfas (Figura 2). As regiões cristalinas são formadas por cadeias ramificadas da molécula de amilopectina e são alternadas com camadas amorfas (LIU, 2005). As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como feixes de dupla hélice.

De acordo com Biliaderis (1991), são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos. A

zona amorfa dos grânulos de amido é a região menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização.

Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade. A birrefringência óptica e as propriedades de difração de raios -X fornecem ampla evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido. Esta estrutura é formada por camadas concêntricas, que podem ser observadas em microscopia eletrônica de grânulos submetidos a tratamento ácido ou a digestão parcial por amilases (MATSUGUMA, 2006).

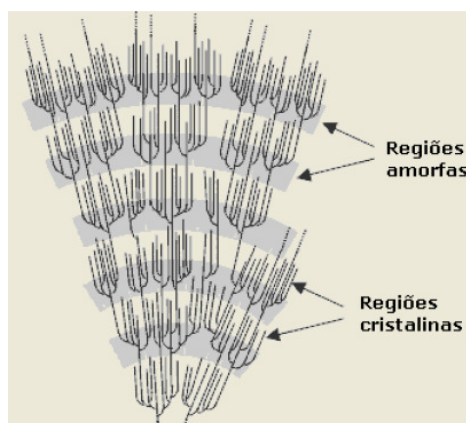


Figura 2. Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido

Fonte: LSBU (2009).

Os grânulos do amido de arroz são pequenos, variando de 2 a 10 μm . Sua estrutura apresenta formato dodecaedro pentagonal, o qual pode ser devido à compressão do grânulo de amido durante o desenvolvimento do grão (NABESHIMA e EL-DASH, 2004). O amido é o maior componente nos grãos de arroz e é um importante ingrediente funcional na preparação de alimentos. O amido de arroz não possui um volume de produção expressiva, no entanto, suas características especiais deveriam ser mais bem exploradas. O pequeno tamanho dos grânulos de amido de arroz e sua ampla faixa de teores de amilose aumentam as oportunidades para o desenvolvimento do mercado de amido de arroz (ZHONG et al., 2009). Segundo Singh et al. (2006), o gel do amido de arroz fornece uma percepção de textura semelhante à gordura.

A quantidade de amido no grão de arroz pode variar entre diferentes cultivares devido a fatores genéticos e ambientais. Este fato foi comprovado por Storck et al. (2005), que encontraram valores entre 82 e 85% (b.s) de amido disponível nos grãos de arroz de diferentes cultivares. O amido de arroz pode apresentar diferentes quantidades de amilose variando entre 1% a 37% e classifica-se em quatro grupos: baixo teor de amilose (12-20%), conteúdo intermediário de amilose (20-25%), alto teor de amilose (>25%) e ceroso (pouco a nenhum teor de amilose) (TECHAWIPHARAT et al., 2008). Cultivares com baixo teor de amilose apresentam grãos aquosos e pegajosos no cozimento; com alto teor, apresentam grãos secos, soltos e mais duros e com teor intermediário, possuem grãos soltos e macios (PEREIRA e RANGEL, 2001). Amidos com elevados níveis de amilose são associados com a menor resposta glicêmica e o esvaziamento mais lento do trato gastrointestinal que aqueles com baixos níveis de amilose (FREI et al., 2003).

O amido pode, entre outras funções, servir para facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante e fornecer sólidos em suspensão. O amido de arroz é utilizado como ingrediente em vários alimentos e produtos industriais, tais como, sobremesas, produtos de panificação e substituto de gorduras (PUCHONGKAVARIN et al., 2005). Também tem sido utilizado como ingrediente para produção de cereais matinais, produtos hipoalergênicos e fórmulas infantis (LUNDUBWONG e SEIB, 2000).

2.2.2 Amilose e amilopectina

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por unidades de D-glicose ligadas em α -1,4 com um pequeno número de ramificações (LIU, 2005). Os pesos moleculares das moléculas ramificadas são de 1,5 a 3 vezes maiores que aquelas das frações lineares. O peso molecular desse polímero é variável com a fonte e as condições de processamento empregadas na extração do amido, podendo conter de 200 a 2000 unidades de glicose (CEREDA, 2001). Segundo (YOU et al., 2002) a massa molecular da amilose varia de 1×10^5 a 1×10^6 g/mol.

A amilose apresenta-se na forma helicoidal e o interior da hélice contém átomos de hidrogênio, enquanto que os grupos hidroxilas permanecem na parte externa da mesma (BULÉON et al., 1998). A presença de átomos de hidrogênio no

interior da hélice torna-o hidrofóbico e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo. A complexação com iodo é uma importante ferramenta de diagnóstico para caracterização do amido. Complexos de amilose com gorduras e emulsificantes de alimentos como mono- e di- glicéridos podem alterar a temperatura de gelatinização do amido, a textura e o perfil de viscosidade da pasta resultante, e limitando a retrogradação (MATSUGAMA, 2006).

A amilose possui habilidade em formar pasta depois do grânulo de amido ter sido gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contêm maiores teores de amilose. Amido de milho, trigo, arroz e particularmente amido de milho com alto teor de amilose são usualmente considerados amidos formadores de pasta. A formação da pasta decorre principalmente da reassociação (chamado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois da gelatinização (THOMAS e ATWEEL, 1999).

O teor de amilose apresentado em trabalhos científicos é geralmente expresso como teor de amilose aparente, isto devido à capacidade de algumas cadeias ramificadas externas de amilopectina interagirem com o iodo superestimando o teor de amilose (JANE et al., 1999). No entanto, muitos autores se referem ao teor de amilose aparente, como sendo aquele obtido de amidos que não foram previamente desengordurados, pois a presença de lipídeos no amido interfere na afinidade com o iodo (MORRISON, 1995).

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada e consiste em cadeias lineares mais curtas de ligações α -1,4 contendo 10 a 60 unidades de glicose e cadeias laterais com 15 a 45 unidades de glicose com uma média de 5% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificação (VAN DER MAAREL et al., 2002). O peso molecular da amilopectina é cerca de 1000 vezes o peso molecular da amilose e varia de 1×10^7 a 5×10^8 g/mol (YOU et al., 2002).

Em presença de iodo a amilopectina dá coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas. Na Figura 3 observa-se a estrutura da amilopectina como um esqueleto de muitas ramificações, em que é constituída por uma cadeia principal, chamada cadeia C, que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas ramificações, denominadas de cadeias A e B. As cadeias A são conectadas a outras cadeias através de ligações α -1,6, mas não carregam ramificações. As cadeias B

são conectadas a outras cadeias também via ligação α -1,6, e possuem uma ou mais cadeias A ou B, conectadas através de ligações α -1,6. As cadeias de amilopectina estão radialmente arranjadas dentro do grânulo com seus terminais não redutores em direção à superfície, e estas são organizadas alternando áreas cristalinas (em forma de dupla hélice) e amorfas (região com pontos de ramificações) com periodicidade de 9 nm (CEREDA, 2001).

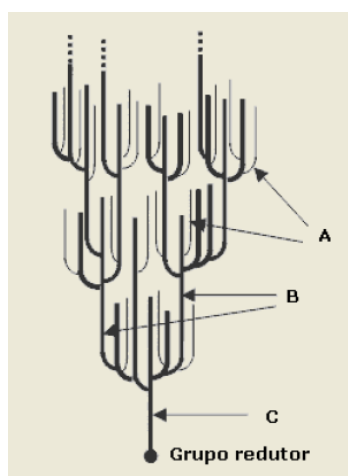


Figura 3. Cadeia de amilopectina.

Fonte: LSBU (2009).

2.2.3 Estrutura cristalina

A cristalinidade dos grânulos é descrita principalmente em função das duplas hélices formadas pelas ramificações da amilopectina (HOOVER, 2001), que varia entre 15 a 45%. A estrutura cristalina é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma manifestado por difração de raio -X, apresentando padrões conhecidos como: tipo A, B e C, estes apresentam ângulos de difração específicos que se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina (PARKER e RING, 2001). A forma polimórfica do tipo C é considerada um arranjo intermediário entre os padrões tipo A e B (CEREDA, 2001). Biliaderis (1991) afirma que o padrão A é característico de cereais, o padrão B é característico de amidos de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e de amidos retrogradados e o padrão C é característico de amidos de leguminosas.

Os padrões de cristalinidade (Figura 4) são definidos com base nos espaços interplanares e intensidade relativa das linhas de difração de raio -X (CEREDA, 2001). Segundo Zobel (1988), o padrão de cristalinidade tipo A é aquele que apresenta picos fortes nos espaços interplanares de 5,8; 5,2 e 3,8 Å (angstroms), o tipo B apresenta um pico de intensidade forte a 5,2 Å e vários picos de intensidade média de 15,8; 6,2; 4,0 e 3,7 Å, e o tipo C apresenta semelhança com o padrão A, tendo um pico adicional a 15,4 Å de intensidade fraca. A amilose quando estiver complexada com compostos orgânicos, água ou iodo, pode aparecer o padrão tipo V. O padrão V apresenta picos em 12,0; 6,8 e 4,4 Å, sendo que o pico de 4,4 Å é normalmente usado como a primeira indicação de que o complexo V está sendo formado (ZOBEL, 1988; BILIADERIS, 1991).

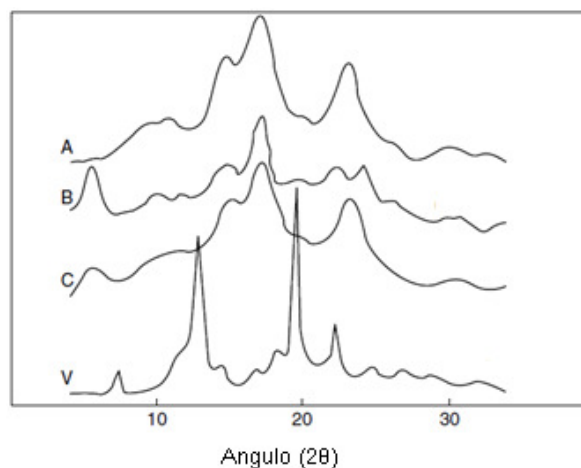


Figura 4. Difratogramas de raio -X de diferentes amidos. (A) refere-se ao padrão tipo A de amidos de cereais, (B) tipo B de amidos de tubérculos, (C) tipo C de amidos de leguminosas, e (V) tipo V de amilose complexada.

Fonte: Liu (2005) adaptado de Zobel (1988).

2.3 Propriedades do amido

As propriedades funcionais do amido são extremamente importantes na sua forma de aplicação, pois a escolha do amido para determinado tipo de utilização está baseado em suas propriedades.

2.3.1 Poder de inchamento e solubilidade

Os grânulos de amido intactos não são solúveis em água fria, mas podem reter pequenas quantidades de água, ocasionando um pequeno inchamento, porém de forma reversível pela secagem (CEREDA, 2001). Em certas concentrações, torna-se um fluido dilatante, ou seja, o fluxo desse fluido é inversamente proporcional à pressão que é exercida; quanto maior a pressão, menor a fluidez. A insolubilidade do grânulo é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de empastamento, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001).

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e sua determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido e de sua água oclusa (sedimento) por grama de amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH et al., 1959). Durante o inchamento, componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. O lixiviamento da amilose é uma fase de transição de ordem e desordem dentro do grânulo de amido e ocorre quando o amido é aquecido com água (TESTER e MORRISON, 1990). De acordo com Lii et al. (1995), a concentração de amilose lixiviada é afetada pela concentração de amido e pela temperatura de aquecimento.

Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. As curvas de inchamento e solubilidade dos grânulos indicam um elevado grau de associação nesses amidos (CEREDA, 2001).

2.3.2 Gelatinização e retrogradação

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água e acima de uma determinada temperatura causa uma transição irreversível denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por uma endoterma, obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada através de microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade, evidenciada pela difração de raio -X (GARCIA et al., 1997). A gelatinização do amido é o colapso do arranjo molecular, em que o grânulo de amido sofre mudanças irreversíveis em suas propriedades, ocorre perda da cristalinidade, absorção de água, intumescimento do grânulo e lixiviamento de alguns componentes, principalmente amilose (ZHONG et al., 2009).

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada. Fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de lipídeos podem influenciar o comportamento geral do amido (JANE et al., 1999).

O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (CEREDA, 2001). As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos denominados amilógrafos. No amilógrafo, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados (TSAI et al., 1997). Durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se romper e continua a solubilização dos polímeros. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, moléculas de amilose e amilopectina solubilizadas começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade

é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação (MATSUGUMA, 2006).

As curvas de viscosidade aparente fornecem as informações sobre a temperatura de início de formação de pasta, o pico de viscosidade, a resistência dos grânulos inchados à ação mecânica, assim como a influência do resfriamento sobre a viscosidade (retrogradação). Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), as moléculas de amilose, em função de sua estrutura linear, se aproximam mais facilmente e são as principais responsáveis pela ocorrência da retrogradação, enquanto na amilopectina o fenômeno parece ocorrer somente na periferia de sua molécula. No entanto, a amilose não é o único componente do amido que intervém na retrogradação, pois estudos realizados por Jaillais et al. (2006) mostraram que sob determinadas condições experimentais, a retrogradação da amilopectina não pode ser excluída do total da fração do amido retrogradado.

2.3.3 Comportamento térmico

A análise térmica é atribuída a um conjunto de técnicas que têm um princípio comum: quando uma determinada amostra é aquecida ou resfriada de acordo com uma programação controlada de temperatura, alguma propriedade física ou química pode ser observada e registrada (MATSUGUMA, 2006). Segundo Krieger et al. (1997), as propriedades térmicas de amidos podem ajudar a determinar sua funcionalidade específica e, portanto, ser um indicativo de sua aplicação.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC), quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, em que os picos endotérmicos são indicativos de fusão. Para detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante quando a birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados. As mudanças de entalpia observadas em DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem e desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (CEREDA, 2001; YU e CHRISTIE, 2001; KARLSSON e ELIASSON, 2003).

Nos últimos anos, a calorimetria diferencial de varredura vem sendo amplamente utilizada para o estudo do comportamento térmico de amidos. O estudo de propriedades térmicas pode auxiliar nos caminhos do processamento de amidos e também na exploração e entendimento da estrutura granular. A análise por DSC permite verificar e monitorar propriedades térmicas e transições de fase dos amidos (JI et al., 2004; ZHONG e SUN, 2005).

A gelatinização de amidos verificada por técnicas termoanalíticas é importante uma vez que define proporcionalmente a energia requerida para o cozimento. Em escala industrial, principalmente, o gasto energético do processo deve ser cuidadosamente controlado. As técnicas termoanalíticas normalmente são utilizadas na análise de transições que ocorrem quando polímeros sintéticos são aquecidos. Entretanto, essas técnicas também são amplamente utilizadas no estudo da gelatinização (LELIÈVRE e LIU, 1994).

2.4 Extração de amido de arroz

O aumento na utilização de amido como ingrediente na indústria alimentícia tem estimulado o desenvolvimento de diferentes métodos de extração com objetivo de obter produtos com alta pureza e propriedades físicas bem definidas. O procedimento para isolar amido de arroz é diferente que o usado para extrair amido de milho, trigo e batata, principalmente devido às diferenças no conteúdo de proteínas e propriedades do amido de cada fonte. As proteínas presentes no grão de arroz estão fortemente associadas com a superfície do grânulo de amido dificultando assim sua remoção (CARDOSO et al., 2007).

Shih et al. (1999) e Lundubwong e Seib (2000) estudaram métodos de isolamento do amido de arroz visando otimizar o processo de extração. Conforme esses autores, a separação das proteínas do amido de arroz requer tratamento alcalino, detergente ou enzimático (protease). De acordo com Lundubwong e Seib (2000), a separação e purificação dos minúsculos grânulos de amido de arroz também são dificultadas pela lenta sedimentação em água sendo que a utilização tanto de álcali como de detergentes aniônicos resulta em amido com alta pureza.

A extração alcalina tem sido estudada como um eficiente método para isolar amido de arroz (LUMDUBWONG e SEIB, 2000; CHIYOU et al., 2002; SODHI e

SINGH, 2003), apresentando alto rendimento de extração e baixo resíduo de proteínas. O amido de arroz é convencionalmente isolado por método alcalino devido à principal fração de proteínas presente no arroz, a glutelina, ser solúvel em álcali (WANG e WANG, 2004). Segundo Cardoso et al. (2006), a extração alcalina apresenta diferentes resultados dependendo do tempo de exposição e da concentração da solução. A natureza da solução alcalina tem papel importante na modificação da estrutura granular do amido que, conseqüentemente, afeta a organização e as propriedades físicas do material resultante. Durante a extração do amido, substâncias como lipídeos, proteínas e sais minerais podem permanecer em pequenas quantidades na sua composição. Quanto menor o teor dessas substâncias, mais eficiente será o método de extração e purificação do amido e melhor a qualidade do produto.

Segundo Puchongkavarin et al. (2005) e Lundubwong e Seib (2000), o método de extração alcalina de amido de arroz utiliza solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentrações entre 0,1-0,2% apresentando rendimento de extração de amido entre 73-85% (b.s) e resíduo protéico entre 0,07-0,42%.

2.5 Hidrólise do amido e amido resistente

2.5.1 Hidrólise

A hidrólise de amidos, comumente, é realizada pela via química utilizando ácidos ou enzimática. A hidrólise ácida apresenta a vantagem de ser mais rápida, porém tem como desvantagens evidentes, os problemas de corrosão de equipamentos e necessidade de neutralização com subsequente retirada dos sais formados. A hidrólise enzimática é o procedimento industrialmente utilizado quando o objetivo é um produto mais refinado como a glicose ou xarope concentrado de maltose (SURMELY et al., 2003). A quebra do amido por meio de enzimas exige uma série de condições distintas e muito específicas. A atuação das enzimas mostra alta especificidade, possibilitando a obtenção de produtos de propriedades físico-químicas bem definidas (EDUARDO, 2002).

As enzimas permitem às indústrias usarem processos mais econômicos, diminuindo o consumo de energia e a carga poluente, comparativamente ao emprego de ácidos. As amilases possuem diferentes aplicações industriais, como em alimentos, detergentes, têxteis e indústria de papéis, representando a maior parte do mercado de enzimas no mundo e sua maior aplicação está na produção de hidrolisados de amidos (GUPTA et al., 2003).

A atuação da α -amilase tem por objetivo a quebra das ligações glicosídicas α , 1-4 em cadeias mais curtas, no entanto, as ligações α , 1-6 não são quebradas pela ação desta enzima. Na produção de glicose, esta etapa tem como finalidade a quebra das moléculas de amido para redução da viscosidade e auxiliar a ação enzimática. A ação da α -amilase sobre a amilose se dá em duas etapas, sendo que a primeira consiste no ataque aleatório e rápido do substrato, resultando em maltose e maltotriose, enquanto que a segunda etapa, mais lenta, permite a formação de glicose e maltose. A ação da α -amilase sobre a amilopectina fornece como produtos glicose, maltose e as α -dextrinas limite (oligossacarídeos contendo quatro ou mais unidades de glicose unidas por ligações do tipo α -1,6) (AQUARONE et al., 2001).

As amilases, de uma maneira geral, agem na superfície do grânulo de amido provavelmente em uma imperfeição estrutural ou fissura, depois se estendem lateralmente formando cavidades cônicas. A ação contínua da α -amilase causa erosão nos grânulos, podendo ser dissolvidos completamente (LACERDA, 2006).

A taxa de hidrólise do amido depende muito da distribuição das camadas cristalinas e semicristalinas, do tamanho dos grânulos, da origem botânica, além das condições de reação, e pode ser avaliada através da determinação de açúcares redutores. Os açúcares redutores vêm de carboidratos redutores que possuem radicais aldeídos ou cetonas. Estes grupos funcionais aparecem nas moléculas de carboidratos proporcionando um sítio ativo para reações. A identificação ou determinação dos radicais redutores é feita por indicadores, sendo o mais conhecido e utilizado, o cobre. Soluções de cobre podem mudar de cor se estiverem na forma reduzida ou oxidada (SURMELY et al., 2003).

Os açúcares redutores podem ser determinados por diferentes métodos. O método de Somogyi-Nelson (NELSON, 1944; SOMOGYI, 1945) é bastante utilizado para avaliar a taxa de hidrólise de amido. Esta metodologia tem como princípio, o fato de que a glicose ou outro açúcar redutor, reduz o reativo cupro-alcalino produzindo óxido cuproso. Este, em presença do reativo arsenomolibdico de Nelson,

forma um complexo de óxido de molibdênio de coloração azul estável, cuja intensidade pode ser medida colorimetricamente (PLUMMER, 1971).

Os amidos podem ser classificados em função de sua susceptibilidade à ação enzimática. Em ordem decrescente de suscetibilidade são citados os amidos de milho ceroso, mandioca, sorgo ceroso, sorgo, milho, arroz, sagu, araruta e batata (CEREDA, 2001). Segundo Franco e Ciacco (1997), a suscetibilidade enzimática à ação da α -amilase e amiloglicosidase foi maior para o amido de milho ceroso do que para o milho comum. Isto estaria relacionado não só com o teor de amilose, mas também com as diferenças de estrutura dos grânulos de amido.

O conteúdo de amilose do grânulo parece ser um dos fatores envolvidos na resistência do amido, tanto para hidrólise ácida como enzimática. Isto está evidente em amidos contendo altos níveis de amilose, pois esses são mais resistentes ao ataque enzimático que os amidos com menor conteúdo de amilose (GALLANT et al., 1997).

2.5.2 Amido resistente

O amido total se divide em disponível e resistente, o amido resistente (AR) é representado pela fração não digerida no intestino delgado de indivíduos saudáveis, sendo fermentado no intestino grosso e suas propriedades são similares às da fibra alimentar (CHUNG et al., 2009), apresenta efeito prebiótico e atua no metabolismo lipídico, reduzindo o colesterol e o risco de colite ulcerativa e câncer de cólon (SHAMAI et al., 2003).

O amido resistente é constituído por compostos bastante heterogêneos, cuja classificação depende da estrutura física e da susceptibilidade ao ataque enzimático. Desta forma, tem-se a classificação do AR em quatro tipos: AR 1, formado por grânulos fisicamente inacessíveis encapsulados na matriz do alimento, presentes em sementes e leguminosas parcialmente triturados; AR 2, é representado pelo amido nativo presente especialmente na banana verde, batata crua e alimentos processados com gelatinização incompleta; AR tipo 3 é formado após a retrogradação do amido; AR 4 é representado pelo amido modificado (BEDNAR et al., 2001).

2.6 Amidos modificados

O amido, na sua forma nativa, nem sempre possui as propriedades físico-químicas adequadas a determinados tipos de processamento, mas, quando modificado, aumenta seu espectro de utilização. A modificação química é muito utilizada, mas há um crescente interesse na modificação física do amido, especialmente para aplicações em alimento, pois é considerado material natural de alta segurança alimentar e não é limitado pela legislação quanto às quantidades utilizadas, sendo considerado como ingrediente. A demanda por produtos naturais e normas mais rigorosas de proteção a consumidores têm dificultado o desenvolvimento de amidos alimentares a partir de modificações, principalmente químicas (BEMILLER, 1997).

Tratamentos hidrotérmicos (tratamento térmico em baixa umidade e *annealing*) são modificações físicas que alteram as propriedades físico-químicas do amido, sem ocorrerem mudanças na estrutura molecular (JACOBS e DELCOUR, 1998; ADEBOWALE et al., 2005; HORMDOK e NOOMHORM, 2007; MAACHE-REZZOUG et al., 2008). Na Figura 5 estão apresentadas as condições de tratamento destas modificações hidrotérmicas.

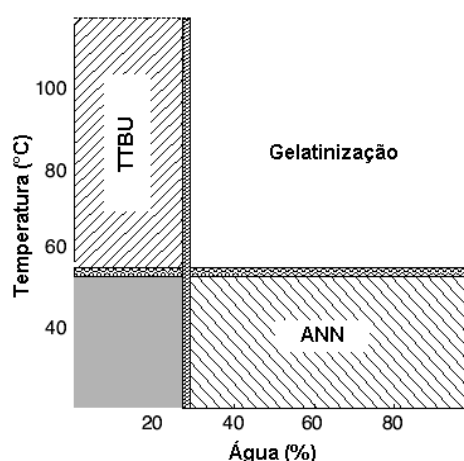


Figura 5. Condições hidrotérmicas do tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) e do *annealing* (ANN).

Fonte: Eliasson e Gudmundsson (2006).

2.6.1 Tratamento térmico em baixa umidade

O tratamento térmico em baixa umidade tem sido apresentado como uma opção de modificação física dos grânulos de amido. O interesse nessa modalidade de modificação tem se ampliado visando à substituição dos amidos modificados quimicamente.

Os primeiros estudos de tratamento térmico em baixa umidade foram feitos com amido de batata-doce com a intenção de tornar suas propriedades semelhantes às do amido de milho, para substituí-lo nos períodos de escassez do cereal (STUDE, 1992).

No tratamento térmico em baixa umidade, o amido é aquecido a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea e da temperatura de gelatinização, variando de 84 a 120°C, mas com umidade insuficiente para gelatinizá-lo, geralmente em níveis menores que 35% de umidade, durante um período de tempo que pode variar de 15 minutos a 16 horas (JACOBS e DELCOUR, 1998; THOMAS e ATWELL, 1999; TESTER e DEBON, 2000; CEREDA et al., 2003).

O tratamento térmico em baixa umidade é um processo que apresenta como parâmetros críticos de controle o teor de umidade, a temperatura e o tempo de aquecimento (TESTER e DEBON, 2000). Como resultado desta modificação, ocorrem alterações no padrão de difração de raio -X, na cristalinidade, nas interações entre as cadeias, no intumescimento dos grânulos, na viscosidade e na suscetibilidade à hidrólise enzimática e ácida. No entanto, não ocorrem alterações morfológicas que sejam possíveis de serem observadas ao microscópio eletrônico (GUNARATNE e HOOVER, 2002). Esse tratamento proporciona ao amido redução na viscosidade e maior estabilidade de pasta. A redução da viscosidade ocorre em função da pressão e do tempo de tratamento, sendo possível preparar amidos com uma viscosidade pré-estabelecida apenas pelo controle das condições do processo (CEREDA et al., 2003).

Franco et al. (1995) observaram que o tratamento hidrotérmico (18% de umidade, 100°C, 16 horas) sobre amidos de milho e mandioca produziu um aumento no grau de cristalinidade dos amidos, resultando numa significativa diminuição da suscetibilidade enzimática. Segundo os autores, esses resultados sugeriram um rearranjo das moléculas de amido com fortalecimento das ligações dentro do

grânulo. Por outro lado, o mesmo tratamento a 27% de umidade produziu rompimento com posterior rearranjo das ligações dentro dos grânulos, provocando certo grau de degradação do amido, aumentando regiões acessíveis á hidrólise enzimática.

Segundo Gunaratne e Hoover (2002), o tratamento térmico em baixa umidade promove a interação das cadeias poliméricas, através do rompimento da estrutura cristalina e dissociação das estruturas de duplas hélices na região amorfa e posterior rearranjo dos cristais rompidos durante o tratamento. Segundo os autores o tratamento hidrotérmico (30% de umidade/ 100 °C/ 10 horas) dos amidos de taro, mandioca e batata) aumentou a suscetibilidade enzimática quando utilizado α -amilase. O rompimento dos cristais próximos da superfície do grânulo pode facilitar o ataque da α -amilase no interior do grânulo, fato que pode explicar o aumento significativo na porcentagem de hidrólise dos amidos tratados termicamente em baixa umidade. Os autores também afirmam que mesmo quando os cristais não são quebrados pelo tratamento, o aumento da suscetibilidade ocorre devido ao número de duplas hélices rompidas pelo tratamento nas regiões amorfas dos grânulos, que facilita o acesso das enzimas aos sítios da cadeia e à interação que ocorre entre as cadeias de amilose durante o rearranjo das cadeias poliméricas.

Segundo Watcharatewinkul et al. (2009), o tratamento térmico em baixa umidade (15, 18, 20, 22 e 25% de umidade/ 100 °C/ 16 horas) do amido de cana-de-açúcar alterou os perfis e valores dos viscoamilogramas, resultando em aumento na temperatura de pasta e redução na viscosidade máxima, na viscosidade final, na quebra e na capacidade de retrogradação do amido, sendo este comportamento mais intenso com o aumento do teor de umidade do tratamento.

2.6.2 Annealing

O *Annealing* é uma modificação hidrotérmica, no qual uma suspensão de amido é submetida à temperatura superior à de transição vítrea e ligeiramente inferior à temperatura de gelatinização, em excesso de água por um período de tempo que pode variar de 5 à 168 horas (JAYAKODY e HOOVER, 2008), permitindo uma discreta reorganização molecular, levando as duplas hélices da amilopectina adquirirem uma configuração mais organizada (GOMES et al., 2005). Tester e

Debon (2000) reconhecem que este processo possa estar associado a gelatinização parcial dos grânulos, mas acreditam que a definição de *annealing* deve ser aplicada somente em casos em que a gelatinização ainda não ocorreu, e assim, a temperatura inicial de gelatinização não deve ser excedida durante o processo.

Com relação à base molecular do *annealing*, tem sido difícil definir o que acontece com a estrutura interna do grânulo de amido quando eles são submetidos a este tratamento hidrotérmico. As principais mudanças ocorridas nos amidos submetidos a esse processo são as seguintes: (1) reorganização da estrutura do grânulo (GOMES et al., 2005; WADUGE et al., 2006), (2) diminuição da energia livre (BLANSHARD, 1987), (3) aumento da estabilidade granular, (4) aumento da cristalinidade (WADUGE et al., 2006; LAN et al., 2008), (5) interações das cadeias de amido nas regiões amorfa e cristalina do grânulo, (6) formação de duplas hélices (TESTER e DEBON, 2000; CHUNG et al., 2009), (7) aumento da temperatura de gelatinização e diminuição da faixa de gelatinização (JACOBS et al., 1998b; TESTER et al., 2000; WADUGE et al., 2006; LAN et al., 2008), (8) redução do poder de inchamento dos grânulos e redução do potencial e da extensão da lixiviação da amilose (GOMES et al., 2004; GOMES et al., 2005; WADUGE et al., 2006; LAN et al., 2008), (9) redução do pico de viscosidade e da tendência a retrogradação (GOMES et al., 2004; GOMES et al., 2005), (10) aumento da suscetibilidade enzimática (WANG et al., 1997) e (11) formação de amido resistente (BRUMOVSKY e THOMPSON, 2001; LIN et al., 2008; CHUNG et al., 2009). No entanto, essas mudanças dependem da fonte do amido (CHUNG et al., 2009).

Segundo Kiseleva et al. (2004), existem alguns conceitos para explicar o mecanismo de *annealing*, em geral está baseado em 4 fenômenos: (1) alterações das regiões cristalinas principalmente na conversão do padrão de cristalinidade do tipo-B para tipo-A, representando uma estrutura cristalina energeticamente mais estável e/ou formação do complexo tipo-V (KNUTSON, 1990); (2) mudanças nas regiões amorfas, especificamente na conversão da amilose amorfa para a forma de estrutura helicoidal, aumentando a rigidez e reduzindo a mobilidade dos cristais (JACOBS e DELCOUR, 1998; TESTER et al., 1998); (3) aumento da cristalinidade do amido, devido ao aumento da cristalização e recristalização ou aumento do número de duplas hélices (JACOBS et al., 1998b; TESTER et al., 1998) e (4) alongamento da dupla hélice da amilopectina, sem aumento no número de

moléculas de glicose (JACOBS e DELCOUR, 1998; TESTER et al., 1998; TESTER et al., 2000).

Jayakody e Hoover (2008) relatam que no *annealing* de polímeros semicristalinos ocorre um deslizamento entre as camadas das duplas hélices, favorecendo seu alinhamento, e este mecanismo aumenta a mobilidade das cadeias nos cristais, e/ou ocorre uma fusão completa ou parcial dos cristais e subsequente recristalização do material fundido. Os autores explicaram o mecanismo de *annealing* através da Figura 6, descrevendo que a região amorfa do grânulo de amido é a área mais vulnerável à absorção de água e sua hidratação aumenta a mobilidade das moléculas, causando um inchamento reversível do grânulo. O aumento da temperatura de *annealing* acelera a taxa de hidratação e inicialmente aumenta a organização da região amorfa e, subsequentemente, à organização das duplas hélices da amilopectina. Durante o *annealing*, os cristais inicialmente mais fracos ou imperfeitos desaparecem gradualmente, enquanto os demais cristais tornam-se mais perfeitos devido à fusão e recristalização.

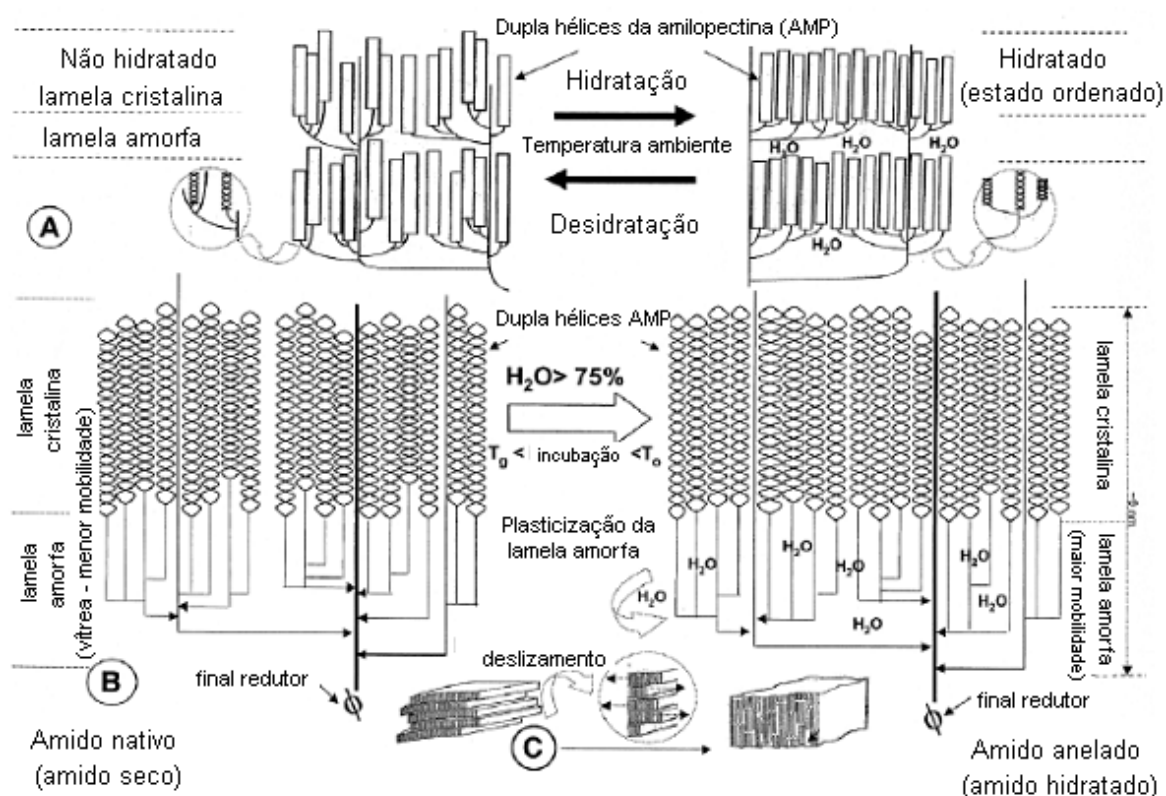


Figura 6. Mecanismo do processo de *annealing*. (A) hidratação em temperatura ambiente e desidratação; (B) amido nativo seco; (C) amido durante o *annealing*.

Fonte: Jayakody e Hoover (2008).

O processo de *annealing* tem importantes implicações industriais, pois os amidos podem ser submetidos a esse tratamento para introduzir novas características no processamento. Pesquisas dessa natureza são importantes do ponto de vista industrial, pois processos como a moagem úmida do milho, em que o grão é aquecido em água à cerca de 50°C provocam o *annealing* do amido (BRANDERMARTE et al., 2004).

2.6.3 Aplicações de amidos modificados hidrotêrmicamente

As modificações hidrotérmicas (tratamento térmico em baixa umidade e *annealing*) em amidos promovem aumento na estabilidade térmica e redução na capacidade de retrogradação (ADEBOWALE et al., 2005). Portanto, estes amidos poderiam ser utilizados em alimentos enlatados ou congelados (JAYAKODY e HOOVER, 2008) apresentando vantagens em relação aos amidos nativos.

A redução do poder de inchamento, do lixiviamento da amilose e da estabilidade ao aquecimento, promovida por estas modificações hidrotérmicas, são desejáveis para as propriedades de processamento de massas alimentícias.

Horndok e Noomhorm (2007) avaliaram a qualidade de massa alimentícia substituindo a farinha de arroz por amido de arroz modificado pelo tratamento térmico em baixa umidade e por *annealing* na formulação, este estudo mostrou que houve uma melhoria nas propriedades de textura (adesividade, mastigabilidade e tensão de ruptura) das massas preparadas com amido de arroz modificado hidrotêrmicamente, sendo comparáveis às massas comerciais.

Brumovsky e Thompson (2001) e Chung et al. (2009), reportaram que o tratamento térmico em baixa umidade e o tratamento por *annealing* têm sido utilizados para aumentar os níveis de amido resistente, mantendo a estrutura granular. Segundo Brumovsky e Thompson (2001), o amido de milho de alta amilose tratado termicamente em baixa umidade e por *annealing* apresentou 43,9% e 28,1% de amido resistente, respectivamente, comparado a 18,4% de amido resistente no amido nativo. Esses autores também mostraram que a hidrólise parcial com HCl seguida dos tratamentos hidrotérmicos intensificaram o aumento no teor de amido resistente, reportando que a hidrólise ácida aumenta a mobilidade das cadeias de amido.

Jayakody e Hoover (2008) relatam que o amido resistente pode ser incorporado em alimentos sem alterar a aparência e textura devido ao seu sabor suave e cor branca, podendo ser utilizado como um substituto de gordura ou para aumentar o teor de fibra alimentar.

Tester e Debon (2000) descrevem algumas aplicações de amidos tratados hidrotermicamente na indústria de alimentos infantis, no processamento de amido de batata, para substituir o amido de milho durante o período de escassez, na produção de amidos com estabilidade para o congelamento e descongelamento e na melhoria da qualidade do amido de batata para a panificação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizadas amostras de arroz de alta, média e baixa amilose, cultivadas em sistema irrigado no sul do Brasil, cedidas pelo Instituto Rio-Grandense do Arroz (IRGA). Todos reagentes utilizados foram P.A.

3.2 Extração do amido de arroz

As amostras de arroz foram descascadas e polidas em engenho de provas modelo Zaccaria. Os grãos, livres de impurezas, foram moídos em moinho Perten para a obtenção da farinha de arroz.

A extração de amido foi baseada no método descrito por Wang e Wang (2004), com algumas modificações (Figura 7). A farinha de arroz foi adicionada de solução de NaOH 0,1% na proporção de 1:2 (p/v) e deixada em repouso durante 18 horas à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$). Após a dispersão, foi submetida a agitação vigorosa em blender durante dois minutos. O material resultante foi passado por peneira de 63 μm e centrifugado a 1200 g durante cinco minutos à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspenso em solução de NaOH 0,1%, sendo centrifugado novamente, em

operação realizada duas vezes. O amido extraído foi disperso com água destilada e neutralizado com HCl 1M até pH 6,5 e centrifugado. O material sedimentado foi ressuspensão em água destilada e centrifugado, em operação repetida duas vezes. O amido resultante foi secado em estufa com circulação de ar a 40 °C até 11% ± 0,5 de umidade. O rendimento de extração de amido foi calculado com base na quantidade inicial de amido presente na farinha de arroz e na quantidade total de farinha.

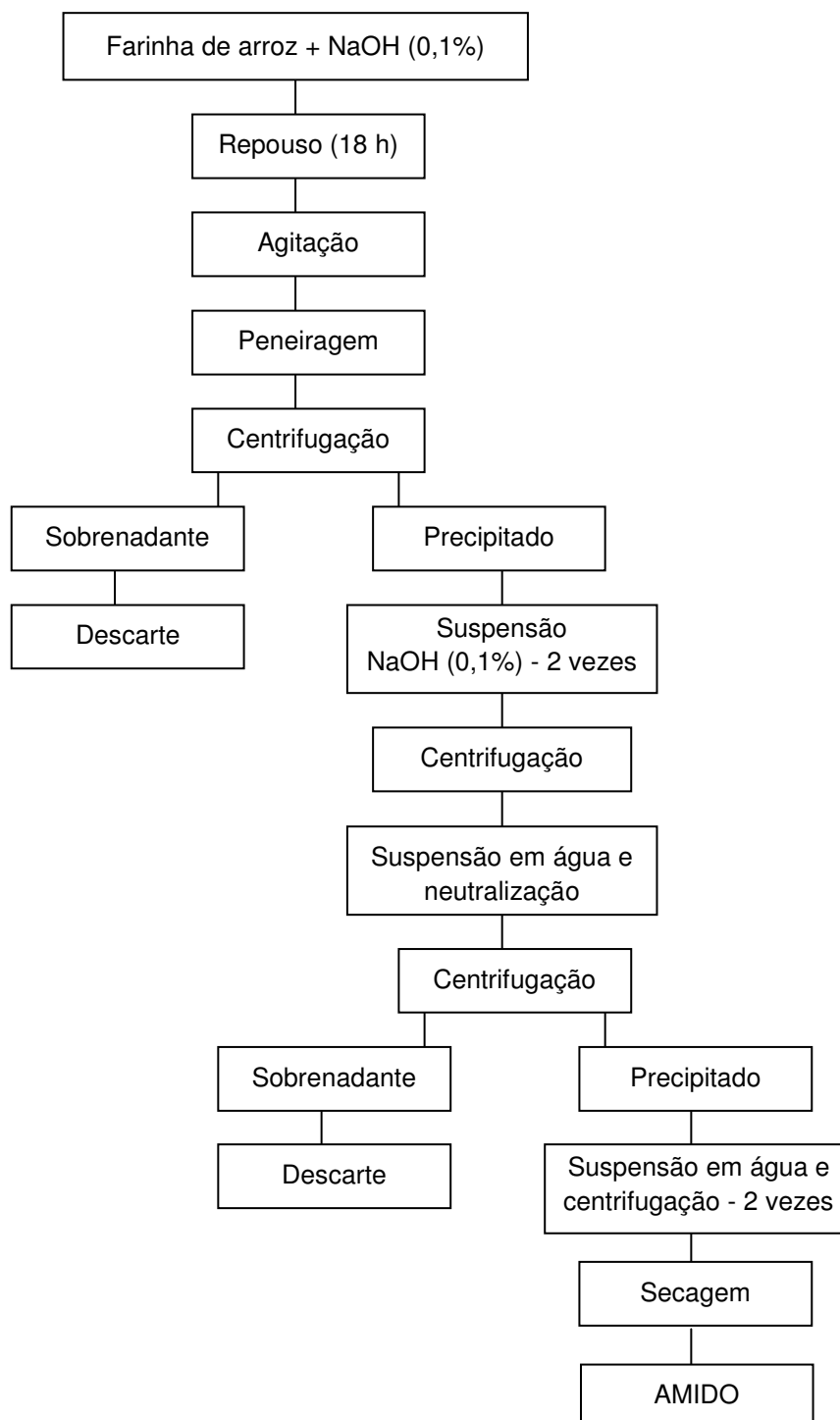


Figura 7. Fluxograma de extração de amido de arroz pelo método alcalino.

3.3 Tratamentos hidrotérmicos

3.3.1 Tratamento térmico em baixa umidade

O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU) dos amidos foi realizado segundo método descrito por Hormdok e Noomhorm (2007). Os amidos de alta, média e de baixa amilose foram condicionados em 15, 20 e 25% de umidade para posterior tratamento térmico. A água necessária para atingir a umidade desejada do amido foi adicionada aos poucos com auxílio de uma bureta, ocorrendo a mistura em batedeira planetária (Kitchen Aid, ARNO) durante 15 minutos, com velocidade baixa. Após a mistura, o amido foi colocado em recipientes de vidro hermeticamente fechado e armazenados a 4 °C por quatro dias para uniformização da umidade. As amostras foram autoclavadas a 110 °C durante uma hora e posteriormente secadas em estufa com circulação de ar a 40 °C até aproximadamente 10% de umidade, após foram moídas e armazenadas em recipientes herméticos para posterior avaliação.

3.3.2 *Annealing*

Os amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose foram tratados com excesso de água (1:9 amido/água) em banho-maria durante 16 horas em temperaturas de 45, 50 e 55 °C, segundo método de Hormdok e Noomhorm (2007). Após o tratamento hidrotérmico a suspensão de amido e água foi centrifugada e o amido foi suspenso em água e centrifugado novamente para posterior secagem em estufa com circulação de ar a 40 °C até aproximadamente 10% de umidade. As amostras foram moídas e armazenadas em recipientes herméticos para posterior avaliação.

3.4 Caracterização das farinhas e dos amidos

3.4.1 Determinação de amilose

As farinhas e os amidos foram caracterizados pelo conteúdo de amilose determinado por método colorimétrico, conforme descrito por Martinez e Cuevas (1989), com adaptações. Uma amostra de 100 mg foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo acrescida de 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução de NaOH 1 N e colocada em banho-maria a 100°C por 10 minutos, sendo resfriada durante 30 minutos e o volume completado com água destilada. De cada amostra, foi retirada uma alíquota de 5 mL e transferida para balão volumétrico de 100 mL, em que foi adicionado 1 mL de ácido acético 1 N e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v) preparada três horas antes da análise, sendo, então, completado o volume de cada balão volumétrico com água destilada. Para a construção da curva padrão, foi utilizado 40 mg de amilose pura (Sigma) submetida ao mesmo procedimento utilizado nas amostras de farinha e amido de arroz. Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água destilada. A leitura de absorvância foi realizada 30 minutos após adição da solução de iodo a 610 nm.

3.4.2 Composição química

As farinhas e os amidos foram caracterizados pela composição química. O conteúdo de umidade foi determinado pelo método n° 44-15A, da AACC (1995), utilizando estufa a 130°C por uma hora. O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl n° 46-13, da AACC (1995), sendo o teor de proteína bruta obtido pela multiplicação pelo fator 5,95. O teor de cinza foi analisado pelo método n° 08-01, da AACC (1995), usando mufla a 600°C até peso constante. O teor de lipídios foi determinado pelo método n° 30-20, da AACC (1995), em extrator Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente.

3.4.3 Determinação de amido disponível e amido resistente

Os teores de amido disponível (AD) e resistente (AR) foram determinados de acordo com o método da AOAC 996.11 (AOAC, 1995) modificado por Walter et al. (2005), que recomenda a utilização de maior quantidade de amostra (300 mg ao invés de 100 mg), tampão fosfato pH 6,8, ao invés de MOPS (ácido 4-morfolino propano sulfônico), pH 7,0, e proteólise durante o processo de digestão (Figura 8). As enzimas utilizadas para determinação de amido disponível e resistente foram α -amilase termoestável (Termamyl 2X) produzida pela Novozymes Latin American Limited (Araucária/Brasil), amiloglicosidase (A9913) produzida pela Sigma e protease fornecida pela Granotec.

Foram pesados 300 mg de amostra, que recebeu a adição de etanol aquoso 80%, sendo submetida a hidrólise com 0,1 mL de α -amilase termoestável, em tampão fosfato pH 6,8 e incubada a 95°C por 5 minutos, hidrólise com 0,1 mL de protease, em tampão fosfato pH 6,8 e incubada a 55°C por 30 minutos e a hidrólise com 0,1 mL de amiloglicosidase, em tampão acetato de sódio 0,2 M, pH 4,5 e incubada a 50°C por 30 minutos. As amostras foram centrifugadas e o resíduo foi lavado com solução tampão acetato de sódio 0,05M, pH 4,5, e centrifugado novamente. No sobrenadante foi determinado o teor de amido disponível, sendo o volume completado para 100 mL em balão volumétrico.

Para determinação do amido resistente, após a lavagem do resíduo, foi adicionado 2 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) (95°C por 5 minutos) e novamente submetido à hidrólise com α -amilase e amiloglicosidase nas condições de reação anteriormente mencionadas. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi transferido para balão volumétrico de 10 mL, sendo o volume completado com água destilada e homogeneizado. Uma alíquota da suspensão dos balões foi transferida para tubo de ensaio, sendo foi adicionado reagente glicose-oxidase-peroxidase (Glicose PAP Liquiform, da Labtest) para determinar a glicose liberada durante a hidrólise do amido. Em seguida, os tubos foram incubados a 37°C por 15 minutos e as amostras lidas em espectrofotômetro a 505 nm. O conteúdo de AD e AR foram calculados multiplicando o resultado final de glicose por 0,9, para converter glicose livre em amido, e apresentado como porcentagem na matéria seca. O teor de amido total foi determinado pela soma do amido disponível e do resistente.

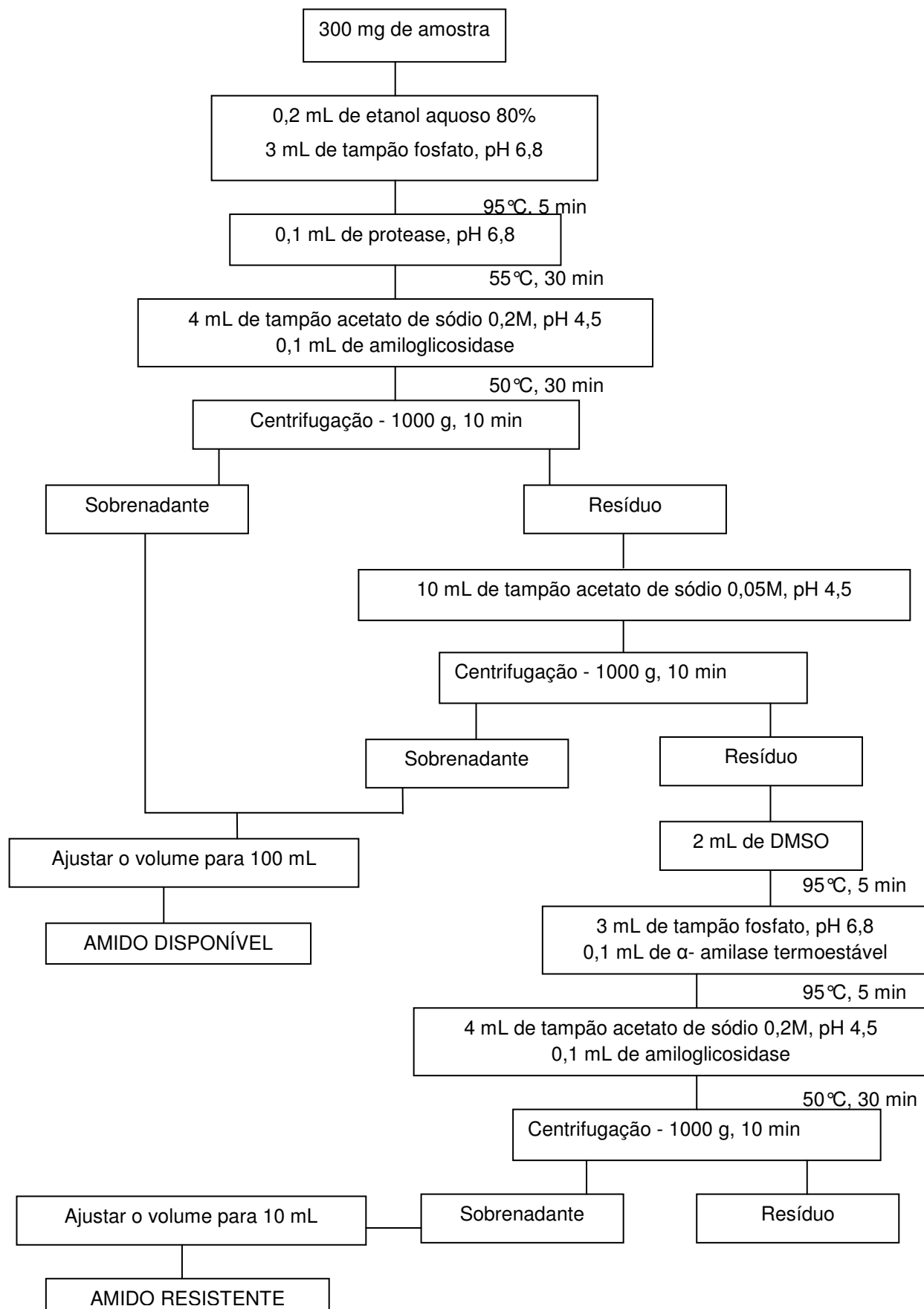


Figura 8. Método para determinação de amido disponível e resistente *in vitro*, segundo Walter et al. (2005).

3.5 Propriedades do amido

3.5.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90°C, conforme método descrito por Leach et al. (1959). A determinação envolveu a suspensão em tubos de centrifuga de 1 g de amido em 50 mL de água aquecida. Após 30 minutos de aquecimento em banho-maria, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000 g por 20 minutos. O sobrenadante foi coletado e secado em estufa (110°C) até peso constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela relação da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, sendo descontada a quantidade de amido solúvel.

3.5.2 Propriedades viscoamilográficas

As propriedades viscoamilográficas dos amidos foram avaliadas pelo RVA “*Rapid Visco Analyser*” (modelo RVA-4, *Newport Scientific*, Austrália), através do perfil *Standard Analysis 1* (Tabela 1), utilizando 3,0 g de amostra corrigida para 14% de umidade. Foram avaliados a temperatura de início de formação de pasta, viscosidade máxima, quebra da viscosidade, viscosidade final e capacidade de retrogradação.

Tabela 1. Programação do RVA utilizada nas análises de propriedades de pasta

Tempo (hora: min: seg)	Tipo (temperatura/velocidade)	Valor (°C ou rpm)
00:00:00	Temperatura	50
00:00:00	Velocidade	960
00:00:10	Velocidade	160
00:01:00	Temperatura	50
00:04:42	Temperatura	95
00:07:12	Temperatura	95
00:11:00	Temperatura	50
Final do teste: 00:13:00		

3.5.3 Perfil de textura do gel

O perfil de textura de gel dos amidos foi avaliado em Texturômetro (Texture Analyser TA.XTplus, Stable Micro Systems). A mistura gelatinizada, após análise em RVA, foi selada com parafilme para prevenir a perda de umidade e armazenada em temperatura ambiente (20°C) durante 48 horas. A textura do gel foi determinada segundo método descrito por Horndok e Noomhorm (2007), com algumas modificações. Os géis foram perfurados a 1,0 mm/s até uma distância de 10,0 mm, usando probe de aço inoxidável (P/20, 20 mm de diâmetro). Foram avaliados dureza, flexibilidade, coesividade e gomosidade dos géis de amido.

A dureza é expressa pela força máxima para comprimir a amostra na primeira compressão. A flexibilidade é medida pela altura que a amostra recupera durante o tempo que decorre entre o final da primeira compressão e o início da segunda. A coesividade é calculada como a razão entre a área do segundo pico pela área do primeiro pico. A gomosidade é obtida pela multiplicação da dureza pela coesividade.

3.5.4 Capacidade de absorção de óleo

A capacidade de absorção de óleo dos amidos foi determinada de acordo com método descrito por LIN et al. (1974). Uma amostra de 0,5 g de amido foi homogeneizada em agitador horizontal tipo Shaker com 3,0 g de óleo de soja em tubo de centrífuga graduado (previamente tarado) por um minuto e deixada em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente (22 - 25°C). Em seguida a suspensão foi centrifugada durante 30 minutos a 1200 g. Os tubos de centrífuga contendo o sedimento foram pesados e a capacidade de absorção de óleo foi expressa em grama de óleo absorvido por grama de amido.

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos grânulos de amidos foi analisada através de microscópio eletrônico de varredura, modelo DSM 940 A (Laboratório de Microscopia Eletrônica - Embrapa Clima Temperado - Pelotas). As amostras de amido foram inicialmente suspensas em etanol a 1% (p/v). Uma pequena quantidade de cada amostra foi espalhada diretamente sobre a superfície do porta amostra (stub) e secadas em estufa a 32°C por 24 horas. Posteriormente, em todas as amostras foi feita a aplicação da camada de ouro utilizando um metalizador a vácuo (EMITECH K550). As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura sob voltagem de aceleração de 10 KV, distância de trabalho de 31 mm e ampliações de 2000 X.

3.5.6 Suscetibilidade enzimática à ação da α -amilase

Os amidos foram submetidos à hidrólise enzimática seguindo o método descrito por Serrano e Franco (2005). Os amidos (10 g, b.s.) foram suspensos em 48,5 mL de solução tampão fosfato 0,2M, pH 6,0. À suspensão foi adicionado 1 mL de solução (0,25% p/v) de enzima α -amilase bacteriana Sigma (A6380), com atividade declarada no rótulo, de 2150 unidades/mg de sólidos e 0,5 mL de solução de azida de sódio (10% p/v). Esta última foi adicionada para evitar crescimento microbiano durante o período de incubação das amostras. As dispersões de amido

foram incubadas em banho termostático durante 48 horas a 37°C para determinar a porcentagem de hidrólise em peso. Após o período de incubação, as suspensões foram acidificadas a pH 3,0 com HCl 0,1N, agitadas durante 15 minutos, para inativação enzimática, neutralizadas com NaOH 0,1N e centrifugadas a 1000 g por 30 minutos. Os resíduos foram lavados com água destilada, filtrados e secados em estufa com circulação de ar a 40°C. Determinou-se o peso e a umidade dos resíduos secos para determinar a porcentagem de hidrólise (equação 1). Os resíduos secos foram moídos e armazenados para posterior análise de microscopia eletrônica de varredura.

$$H (\%) = \frac{[PI - PA]}{PI} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

H (%) = porcentagem de hidrólise;

PI = peso de amido inicial (g);

PA = peso de amido após hidrólise (g).

A cinética de hidrólise foi determinada, em quantidade de açúcares redutores presentes no sobrenadante, conforme método descrito por Somogyi-Nelson (SOMOGYI, 1945). Para determinar a extensão de hidrólise em açúcares redutores foram retiradas amostras após 2, 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42 e 48 horas de incubação. Após o período de incubação, as suspensões foram acidificadas a pH 3,0 com HCl 0,1N, agitadas durante 15 minutos, para inativação enzimática, neutralizadas com NaOH 0,1N e centrifugadas a 1000 g por 30 minutos. Do sobrenadante, foi retirada uma alíquota para determinação dos açúcares redutores e transferida para tubo de ensaio, em que foi acrescentado 1 mL do Reativo de Somogyi e aquecida em banho fervente por 10 minutos e posteriormente resfriado em água corrente. Acrescentou-se 1 mL do Reativo de Nelson e 7 mL de água, e realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 535 nm. Para o cálculo dos açúcares redutores foi feita uma curva padrão de glicose. Foi determinada a concentração de açúcares redutores nas amostras no tempo zero (sem enzima) para descontar dos demais resultados.

3.6 Análise estatística

As análises foram realizadas em triplicata. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), correlação de Pearson e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química das farinhas

A Tabela 2 apresenta o conteúdo de amilose e a composição química das farinhas de arroz com alta, média e baixa amilose utilizadas para extração de amido.

Tabela 2. Caracterização das farinhas de arroz com diferentes teores de amilose.

Farinha de arroz	Amilose (%)	% em base seca			
		Proteínas	Lipídios	Cinzas	Amido total
Alta amilose	31,62 ^{a*}	8,42 ^a	0,66 ^a	0,92 ^a	88,42 ^a
Média amilose	23,40 ^b	6,62 ^b	0,78 ^a	0,44 ^b	89,97 ^a
Baixa amilose	6,90 ^c	8,13 ^a	0,72 ^a	0,32 ^b	89,32 ^a

* Letras diferentes na mesma coluna, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

As proteínas estão entre os maiores componentes presentes na farinha de arroz, sendo superadas apenas pelos carboidratos, portanto são utilizadas como parâmetro de determinação da eficiência do método de extração de amido, ou seja, quanto menor o teor de proteínas presente no amido isolado, melhor a qualidade do produto.

Segundo Kennedy e Burlingame (2003), o conteúdo proteico da farinha de arroz situa-se em torno de 7,5% (base úmida), podendo oscilar entre 5% e 13%. A proteína do arroz é constituída por diferentes frações protéicas (albumina, globulina,

prolamina e glutelina). A glutelina, maior fração presente no grão de arroz, representa entre 70% a 80% da proteína total (SGARBIERI, 1996) e esta fração proteica é solúvel em álcali, sendo por este motivo que se utiliza solução alcalina para extração de amido da farinha de arroz, principalmente solução de hidróxido de sódio em baixa concentração para evitar a gelatinização do amido.

Com base na Tabela 2, as cultivares de arroz com alta e baixa amilose apresentaram maiores teores de proteínas ($p < 0,05$) em comparação com a cultivar de média amilose. Estes resultados estão de acordo com Helbig et al. (2007).

Os valores de lipídios e cinzas encontrados nas farinhas foram baixos (Tabela 2), concordando com os encontrados por Storck et al. (2005) que estudaram a composição química de diferentes cultivares de arroz e encontraram baixos teores de lipídios e cinzas (menos de 1%).

O amido total foi determinado pela soma do amido disponível e do resistente presente na farinha de arroz. O amido resistente é aquele que resiste à digestão e absorção no intestino delgado (YUE e WARING, 1998) e não é degradado por enzimas amilolíticas (α - amilase e amiloglicosidase). As farinhas de arroz não apresentaram diferenças significativas quanto aos teores de amido disponível, resistente e total, apresentando médias de 88,0, 1,2 e 89,2%, respectivamente.

Os teores de amido resistente foram semelhantes aos encontrados por Sambucetti e Zuleta (1996) e Helbig et al. (2007). Os teores de amido disponível, semelhantes aos encontrados por Walter et al. (2005), que variaram entre 76,3% e 87,6%.

4.2 Rendimento de extração de amido

Na Figura 9 estão apresentados os rendimentos de extração de amido de arroz em base seca para as amostras de alta, média e de baixa amilose levando-se em consideração a quantidade de amido presente na farinha de arroz e sobre a quantidade total de farinha.

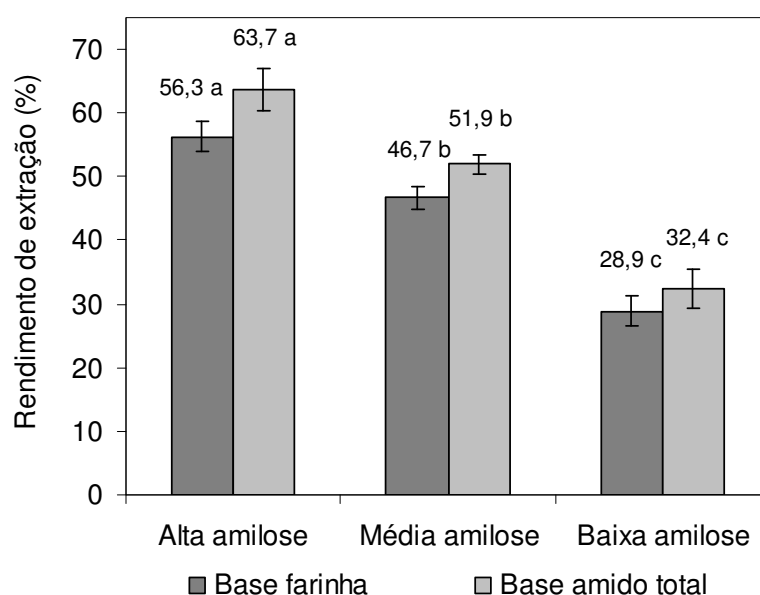


Figura 9. Rendimento de extração dos amidos de arroz com diferentes teores de amilose.

* Letras diferentes nas colunas de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

Os amidos com média e baixa amilose apresentaram menor rendimento de extração em relação ao amido com alta amilose. O menor rendimento de extração do amido de baixo teor de amilose deve-se à maior absorção de água dos grânulos, dificultando a separação das proteínas aderidas ao grânulo de amido, assim como a maior dificuldade de separação do material durante a peneiragem e centrifugação.

O rendimento de extração do amido de alta amilose (Figura 9) foi inferior ao encontrado por Wang e Wang (2001) que estudaram extração de amido de arroz e encontraram 72,2% de rendimento de extração em base amido, utilizando extração alcalina.

4.3 Caracterização química dos amidos

Na Tabela 3 são apresentados o teor de amilose e a composição química dos amidos de arroz com diferentes conteúdos de amilose extraídos pelo método alcalino.

Tabela 3. Teor de amilose e composição química dos amidos de arroz com diferentes conteúdos de amilose extraídos pelo método alcalino.

Amido	Amilose (%)	% em base seca		
		Proteínas	Lipídios	Cinzas
Alta amilose	36,59 ^{a*}	1,03 ^a	0,27 ^a	0,40 ^a
Média amilose	25,49 ^b	0,51 ^b	0,25 ^a	0,31 ^b
Baixa amilose	7,41 ^c	0,40 ^b	0,30 ^a	0,19 ^c

* Letras diferentes na mesma coluna, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

O teor de amilose determinado nos amidos (Tabela 3) foi levemente superior ao encontrado nas farinhas de arroz (Tabela 2), isto é devido à quantidade de proteínas e lipídios presentes nas farinhas de arroz (Tabela 2) que é superior ao encontrado nos amidos. Analisando-se a Tabela 3, é possível observar que os amidos extraídos apresentaram baixo resíduo de proteínas, lipídios e cinzas, mostrando boa eficiência no método de extração de amido. Puchongkavarin et al. (2005) encontraram resíduos de proteínas de 0,48% em amido isolado de arroz que possuía 6,9% de proteínas, utilizando método de extração alcalina.

4.4 Correlação de Pearson

A Tabela 4 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson entre os parâmetros avaliados para os amidos extraídos pelo método alcalino.

Tabela 4. Coeficientes de correlação (r) entre amidos de diferentes teores de amilose, resíduos de proteínas, lipídios, cinzas e rendimento de extração.

Parâmetros	Amilose	Resíduo de proteínas	Lipídios	Cinzas
Resíduo de proteínas	0,86*			
Lipídios	-0,50	-0,20		
Cinzas	0,98*	0,86*	-0,53	
Rendimento extração (b.a ^{**})	0,98*	0,83*	-0,52	0,96*

* Correlação estatisticamente significativa ao nível de 5%. **b.a, base amido

Na Tabela 4, pode-se observar uma correlação positiva e significativa entre o teor de amilose, resíduo de proteínas, teor de cinzas e rendimento de extração, ou seja, quanto maior o teor de amilose dos amidos maior o resíduo de proteínas, de cinzas e do rendimento de extração de amido.

O rendimento de extração também apresentou uma correlação positiva e significativa com o resíduo de proteínas e com o teor de cinzas, portanto quanto maior o rendimento de extração maior o resíduo de proteínas e o teor de cinzas presente nos amidos de arroz isolados.

4.5 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)

4.5.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade são determinados em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de pontes de hidrogênio, ocorrendo intumescimento dos grânulos e aumento da solubilidade do amido. As Figuras 10, 11 e 12 apresentam as curvas de poder de inchamento e solubilidade dos amidos de arroz com alta, média e baixa amilose, respectivamente.

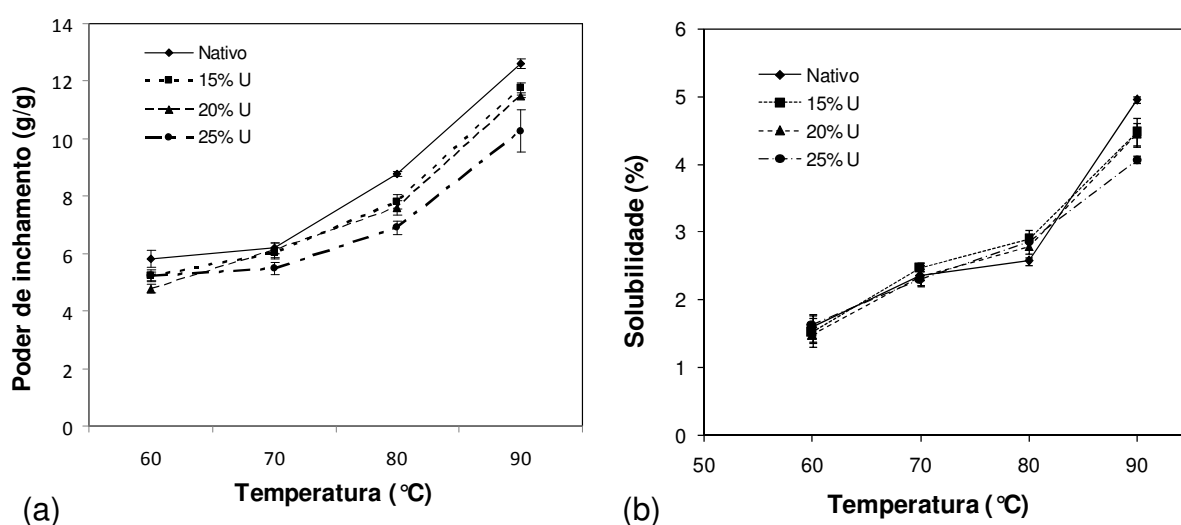


Figura 10. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de alta amilose.

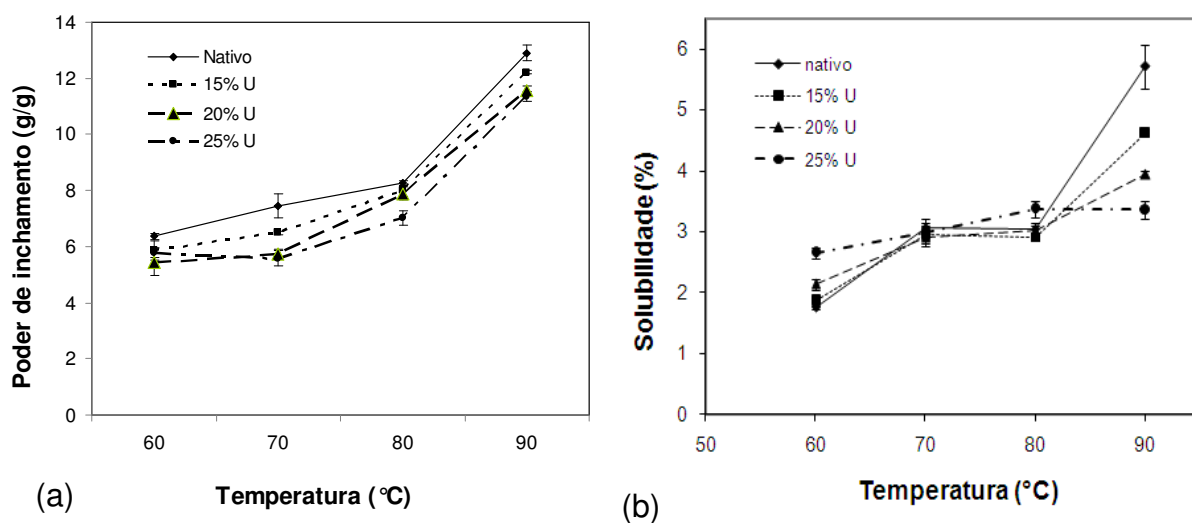


Figura 11. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de média amilose.

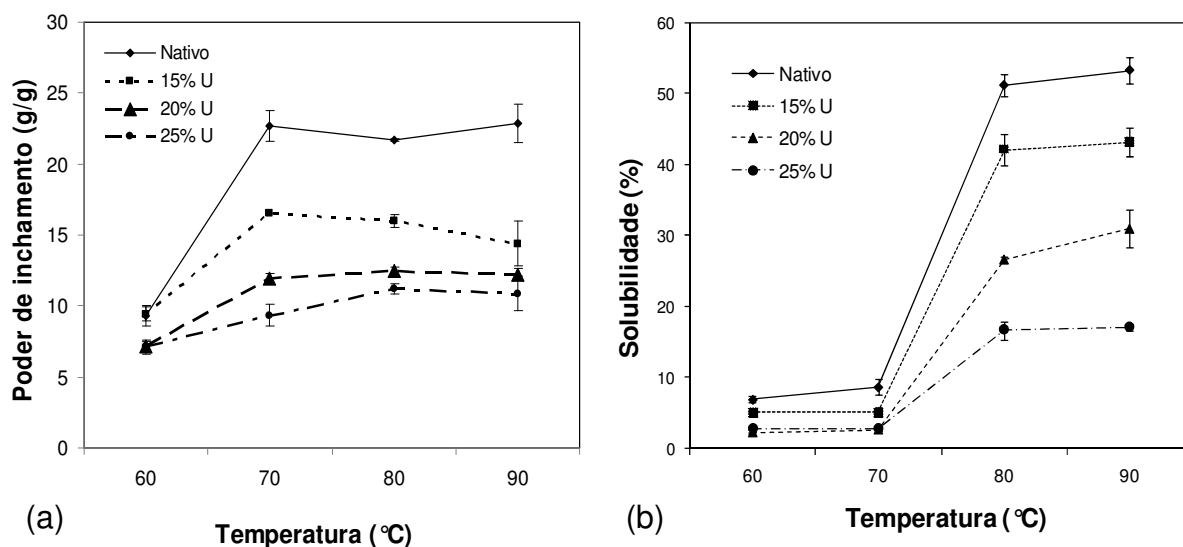


Figura 12. Efeito do tratamento térmico em baixa umidade (15, 20 e 25%) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de baixa amilose.

O poder de inchamento indica a habilidade do amido em hidratar em condições específicas de cozimento. Nas Figuras 10a e 11a, pode-se observar que ocorreu um aumento no poder de inchamento dos grânulos de amidos com o aumento da temperatura.

Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas liberados e os grânulos continuam intumescendo (LIMBERGER et al., 2008). Este comportamento também foi observado por Adebowale e Lawal (2002). No entanto, para o amido de arroz de baixa amilose (Figura 12a), ocorreu um aumento no poder de inchamento até a temperatura de 70°C, e a partir desta temperatura o poder de inchamento manteve-se constante e aumentou a solubilidade (Figura 12b).

Na determinação de poder de inchamento e solubilidade do amido de arroz de baixa amilose, a partir de 80°C houve uma dificuldade da separação das fases de amido intumescido e solúvel, pois não foi possível separar através de centrifugação, formando três fases, sendo a camada inferior, amido intumescido, a camada intermediária, amido parcialmente solúvel e a camada superior, sobrenadante contendo fração totalmente solúvel, portanto foi considerada a camada intermediária e a superior, como sendo solúvel.

Comparando os amidos nativos com diferentes teores de amilose, nota-se que o poder de inchamento do amido de baixa amilose é superior aos amidos de média e de alta amilose. Este comportamento está de acordo com Sasaki e Matsuki (1998), que encontraram uma correlação inversa entre o teor de amilose e o poder de inchamento em amido de trigo. Este comportamento também foi descrito por Moorthy (2002), em estudo sobre propriedades de amido de raízes tropicais, demonstrando que um dos fatores que interferem no intumescimento do amido é o conteúdo de amilose, pois alta quantidade de amilose reduz o poder de inchamento.

O poder de inchamento dos amidos tratados termicamente sob baixa umidade foi reduzido com o aumento do teor de umidade do tratamento, sendo que para o amido de alta amilose (Figura 10a), as maiores diferenças entre os tratamentos ocorreram nas temperaturas mais elevadas (80 e 90°C), e para os amidos de média e de baixa amilose, o maior efeito evidenciado foi nas temperaturas de 70, 80 e 90°C, em que o amido nativo apresentou o maior poder de inchamento. Nestas temperaturas os tratamentos térmicos com diferentes níveis de umidade diferenciaram-se mais entre si e também do amido nativo, sendo que o decréscimo foi na seguinte ordem de tratamentos: nativo > TTBU a 15% de umidade > TTBU a 20% de umidade > TTBU a 25% de umidade. Este comportamento está de acordo com Olayinka et al. (2008) em estudo de TTBU em amido de sorgo e com

Adebowale e Lawal (2002) em estudo de amido de feijão juro. Esse comportamento foi atribuído à reorganização molecular do amido, provocada pela modificação hidrotérmica, que proporcionou uma limitação na hidratação e, portanto, menor capacidade de inchamento.

Vários autores têm encontrado a redução do poder de inchamento pelo tratamento térmico em baixa umidade em amido de batata, mandioca (NAKAZAWA e WANG, 2004; GUNARATE e HOOVER, 2002), trigo (TESTER et al., 1998), arroz (HORMDOK e NOOMHORM, 2007), sorgo (OLAYINKA et al., 2008) e milho (NAKAZAWA e WANG, 2004; QI et al., 2005; CHUNG et al., 2009).

A redução do poder de inchamento dos amidos de arroz tratados termicamente em baixa umidade está de acordo com Hormdok e Noomhorm (2007), que estudaram o efeito do tratamento térmico (20% de umidade /92,5°C/ 30 minutos) sobre o poder de inchamento de amido de arroz comercial (27% de amilose), reduzindo o poder de inchamento de 14,11 g/g do amido nativo para 10,29 g/g do amido tratado hidrotermicamente.

A redução do poder de inchamento dos grânulos de amido submetido a este tratamento tem sido atribuída ao aumento da cristalinidade, redução da hidratação (TESTER et al., 1998; WADUGE et al., 2006), interação entre as moléculas de amilose e/ou entre amilopectina, aumento da força de ligação intramolecular, resistência do grânulo (JACOBS et al., 1995), formação do complexo amilose-lipídio (WADUGE et al., 2006) e mudanças nos arranjos ou empacotamentos das regiões cristalinas do amido (HOOVER e VASATHAN, 1994).

Analisando-se as Figuras 10b, 11b e 12b, verifica-se que os maiores valores de solubilidade dos amidos foram obtidos a 90°C, quando grande parte dos grânulos está gelatinizada ou intumescida. Nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C não ocorreu mudança na solubilidade dos amidos de arroz de alta amilose tratados hidrotermicamente (Figura 10b), em relação ao amido nativo, havendo diferença apenas para a temperatura de 90 °C, em que ocorreu uma redução na solubilidade. Os amidos tratados com 15% e 20% de umidade não apresentaram diferenças entre si, mas diferiram do amido com 25% de umidade, que apresentou o menor valor de solubilidade. No amido de arroz com média amilose (Figura 11b), o tratamento térmico em baixa umidade reduziu sua solubilidade em relação ao nativo, sendo o maior efeito evidenciado na temperatura de 90°C, a solubilidade foi reduzida com o aumento do teor de umidade do TTBU.

O amido de arroz de baixa amilose (Figura 12b) apresentou maior influência do TTBU nas temperaturas de 80 e 90 °C comparado aos amidos de alta e de média amilose. Houve uma redução significativa na solubilidade dos amidos de baixa amilose tratados termicamente em baixa umidade comparada ao amido nativo, pois a 90 °C o tratamento térmico a 25% de umidade apresentou uma redução de 67% na solubilidade em relação ao amido nativo. Estes resultados estão de acordo com Adebowale e Lawal (2002), que estudaram o efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre a solubilidade de amido em temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C, e ocorreu redução na solubilidade em todas as temperaturas.

Olayinka et al. (2008) também observaram uma redução na solubilidade de amido de sorgo branco tratado termicamente com umidade entre 18 e 27% em relação ao amido nativo, a solubilidade diminuiu com o aumento do teor de umidade dos amidos tratados. No entanto, Horndok e Noomhorm (2007) não encontraram diferença significativa para a solubilidade dos amidos de arroz tratados hidrotermicamente quando comparado ao amido nativo.

A solubilidade é consequência do lixiviamento da amilose. A redução da solubilidade dos amidos tratados termicamente em baixa umidade indica que houve um fortalecimento das ligações, com o aumento nas interações entre as moléculas de amilose e amilopectina e entre as moléculas de amilopectina formando uma estrutura mais estável e reduzindo o lixiviamento das moléculas de amilose (GOMES et al., 2005).

Olayinka et al. (2008) e Tester e Morrison (1990) sugeriram que a redução do poder de inchamento e da solubilidade do amido tratado em TTBU poderia ser atribuída a formação de complexos de amilose-lipídio dentro do grânulo.

4.5.2 Propriedades viscoamilográficas

As propriedades viscoamilográficas dos amidos de arroz nativos e tratados termicamente em diferentes níveis de umidade estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades viscoamilográficas de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.

Propriedades	Teor de amilose	Nativo	15% U**	20% U	25% U
Temperatura de pasta (°C)	alta	82,0 ^{bD*}	83,8 ^{bC}	85,7 ^{bB}	88,1 ^{bA}
	média	85,9 ^{aC}	85,5 ^{aC}	87,2 ^{aB}	88,9 ^{bA}
	baixa	61,4 ^{cD}	62,5 ^{cC}	65,6 ^{cB}	66,9 ^{aA}
Pico de viscosidade (RVU)	alta	243,3 ^{cA}	244,3 ^{bA}	228,3 ^{cB}	195,1 ^{cC}
	média	244,5 ^{bA}	243,0 ^{bA}	243,3 ^{bA}	244,2 ^{bA}
	baixa	332,8 ^{aB}	320,5 ^{aC}	310,8 ^{aD}	365,8 ^{aA}
Quebra (RVU)	alta	23,3 ^{cA}	14,3 ^{cC}	11,9 ^{cD}	17,1 ^{bB}
	média	61,1 ^{bA}	43,8 ^{bB}	18,1 ^{bC}	15,3 ^{bD}
	baixa	149,8 ^{aB}	119,3 ^{aC}	120,9 ^{aC}	191,8 ^{aA}
Viscosidade final (RVU)	alta	363,3 ^{aA}	317,3 ^{bB}	280,7 ^{bC}	221,7 ^{bD}
	média	328,9 ^{bA}	326,1 ^{aAB}	323,5 ^{aB}	298,4 ^{aC}
	baixa	202,6 ^{cC}	224,6 ^{cA}	213,6 ^{cB}	199,9 ^{cC}
Retrogradação (RVU ^{***})	alta	143,2 ^{aA}	87,3 ^{bB}	64,2 ^{bC}	43,6 ^{bD}
	média	143,7 ^{aA}	126,9 ^{aB}	98,3 ^{aC}	69,6 ^{aD}
	baixa	19,6 ^{bB}	23,4 ^{cAB}	23,7 ^{cAB}	26,0 ^{cA}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna para cada propriedade, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

** U: umidade; *** RVU: Rapid Visco Unit

O tratamento térmico em baixa umidade promoveu alterações intensas nos amidos estudados, modificando significativamente o perfil viscoamilográfico dos amidos nativos. Houve alterações nos perfis viscoamilográficos e nos valores de temperatura e viscosidade. As Figuras 13, 14 e 15 representam os perfis viscoamilográficos dos amidos de arroz com alta, média e baixa amilose, respectivamente. As propriedades de pasta são observadas pelas mudanças na viscosidade durante o aquecimento de uma suspensão de amido.

A temperatura de pasta dos amidos de arroz aumentou com o aumento do teor de umidade dos tratamentos hidrotérmicos, havendo diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos amidos nativos (Tabela 5).

O tratamento térmico em baixa umidade reduziu o pico de viscosidade do amido de alta amilose a partir do tratamento com 20% de umidade em relação ao amido nativo, sendo que para o amido de média amilose, o tratamento hidrotérmico não afetou o pico de viscosidade ($p < 0,05$). Para o amido de arroz de baixa amilose, o tratamento hidrotérmico reduziu o pico de viscosidade para os tratamentos com 15 e 20% de umidade e aumentou no tratamento com 25% de umidade (Tabela 5) em relação ao amido nativo. A resistência dos amidos tratados hidrotérmicamente ao inchamento deve-se ao rearranjo das forças internas, reduzindo o inchamento e estabilizando os grânulos já inchados contra a fragmentação mecânica. Os resultados estão de acordo com Horndok e Noomhorm (2007), que também encontraram uma redução no pico de viscosidade do amido de arroz (27% de amilose) submetido ao tratamento térmico em baixa umidade.

Os amidos de alta e de média amilose tiveram a quebra da viscosidade reduzida pelo tratamento térmico em baixa umidade. Enquanto que o amido de baixa amilose apresentou redução da quebra nos tratamentos com 15 e 20% de umidade e aumento no tratamento com 25% de umidade em relação ao amido nativo ($p < 0,05$). A redução da quebra da viscosidade dos amidos promovida pelo tratamento térmico em baixa umidade, demonstra que os amidos tratados hidrotérmicamente apresentaram-se mais estáveis durante o aquecimento e à agitação mecânica, estando de acordo com Adebowale et al. (2005); Horndok e Noomhorm (2007); Olayinka et al. (2008) e Watcharatewinkul et al. (2009).

A viscosidade final do amido de arroz de alta amilose reduziu com o aumento do teor de umidade dos tratamentos, havendo diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao amido nativo (Tabela 5). Para o amido de arroz de média amilose a redução da viscosidade final, foi apenas para os tratamentos com 20 e 25% de umidade em relação ao amido nativo ($p < 0,05$). No entanto, para o amido de baixa amilose ocorreu um aumento na viscosidade final dos amidos tratados com 15 e 20% de umidade, e o amido tratado a 25% de umidade não apresentou diferença significativa quando comparado ao amido nativo ($p < 0,05$).

O tratamento térmico em baixa umidade também afetou a capacidade de retrogradação dos amidos de arroz, sendo que para os amidos de alta e de média

amilose, ocorreu uma redução desta tendência com o aumento no teor de umidade do tratamento. No entanto, para o amido de baixa amilose não ocorreu diferença significativa entre os tratamentos com 15 e 20% de umidade, quando comparado ao amido nativo, e no tratamento com 25% de umidade ocorreu um aumento na tendência a retrogradação. Kacobs et al. (1995) e Lan et al. (2008) têm mostrado que a capacidade de retrogradação é influenciada pela quantidade de amilose lixiviada, pelo tamanho dos grânulos e pela presença de grânulos inchados desfragmentados e rígidos na rede de amilose lixiviada. Chung et al. (2009) constataram que o tratamento térmico em baixa umidade reduz a amilose lixiviada nos grânulos de amido e esta redução é mais expressiva em amidos com maiores teores de amilose. Isto pode explicar o fato dos amidos com maiores teores de amilose tratados hidrotérmicamente, apresentar redução na capacidade de retrogradação, pois quanto menor o teor de amilose lixiviada menor a capacidade de retrogradação.

Segundo Watcharatewinkul et al. (2009), o tratamento térmico em baixa umidade (15, 18, 20, 22 e 25% de umidade /100°C/ 16 horas), em amido de cana de açúcar, alterou os perfis e valores dos viscoamilogramas, resultando em aumento na temperatura de pasta e redução na viscosidade máxima, na viscosidade final, na quebra e na capacidade de retrogradação, e este comportamento foi mais intenso com o aumento no teor de umidade do tratamento. Esses autores descrevem que as mudanças ocorridas nas propriedades de pasta dos amidos tratados com calor e baixa umidade, devem-se as associações entre as cadeias dentro da região amorfa do grânulo e as alterações na cristalinidade durante este tratamento.

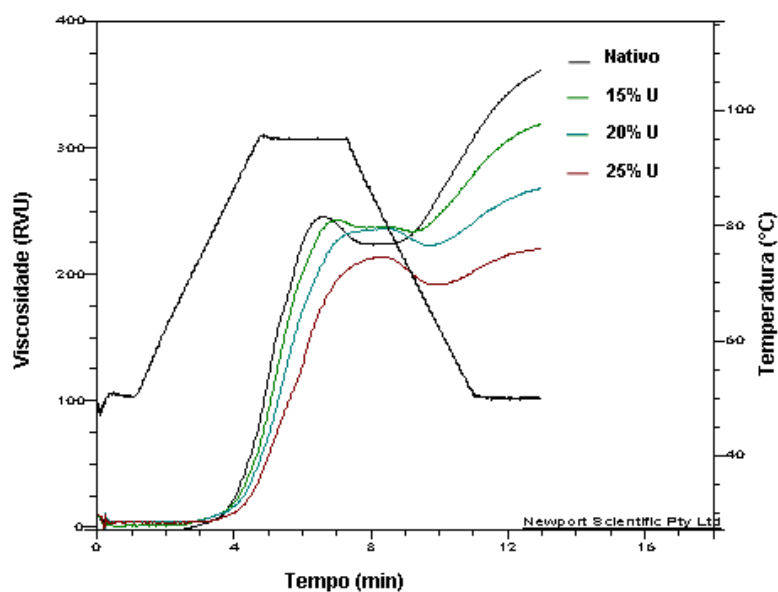


Figura 13. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de alta amilose.

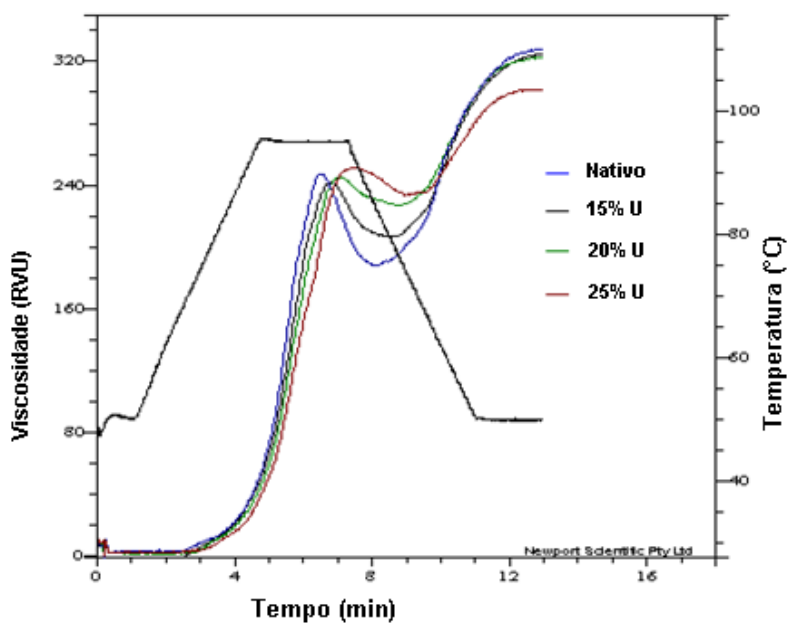


Figura 14. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de média amilose.

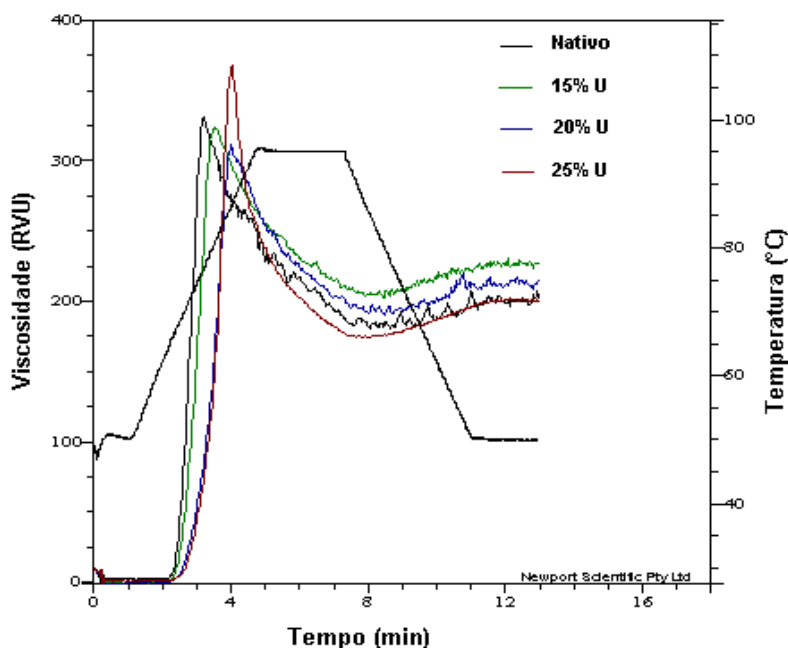


Figura 15. Efeito do tratamento térmico em diferentes teores de umidade sobre as propriedades viscoamilográficas de amido de arroz de baixa amilose.

A viscosidade inicial dos amidos estudados foi próxima de zero (Figuras 13, 14 e 15), mostrando que não houve gelatinização após tratamento térmico em baixa umidade.

Comparando-se os amidos nativos, nota-se que o amido de arroz de alta e de média amilose apresentaram temperatura de pasta, viscosidade final e tendência a retrogradação superiores ao amido de baixa amilose, enquanto o pico de viscosidade e a quebra foram inferiores ao amido de baixa amilose. A grande quebra ocorrida no amido de baixa amilose após o pico de viscosidade deve-se ao enfraquecimento das forças associativas, tornando-se frágeis perante o atrito mecânico. Segundo Lan et al. (2008), o alto pico de viscosidade apresentada por amido de baixa amilose, deve-se ao alto grau de cristalinidade devido ao alto teor de amilopectina. Este resultados estão de acordo com Varavinit et al. (2003) e Lan et al. (2008).

4.5.3 Perfil de textura do gel

As propriedades de textura dos géis dependem dos constituintes do amido, da amilose, do volume e deformação dos grânulos e da interação entre as fases contínuas e dispersas (CHOI e KERR, 2003). Nas Figuras 16, 17, 18 e 19, pode-se observar a dureza, flexibilidade, coesividade e gomosidade, respectivamente, dos géis de amido de arroz com diferentes teores de amilose submetidos ao tratamento térmico em baixa umidade.

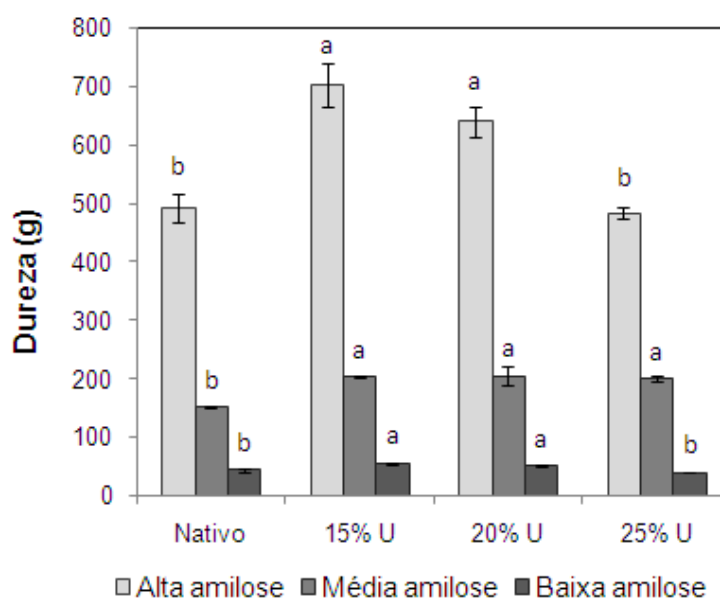


Figura 16. Dureza de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

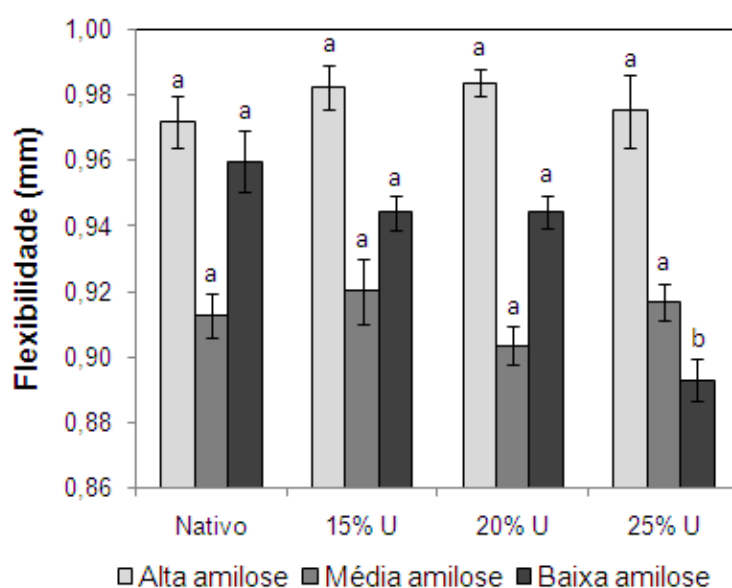


Figura 17. Flexibilidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

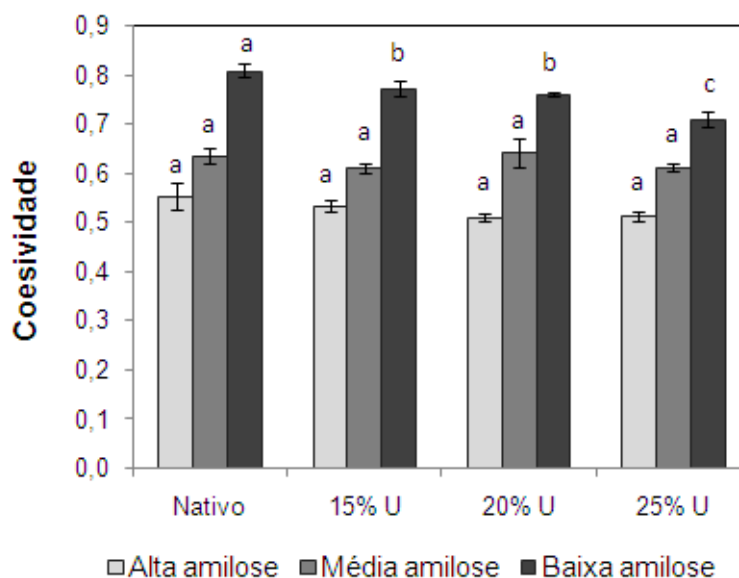


Figura 18. Coesividade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

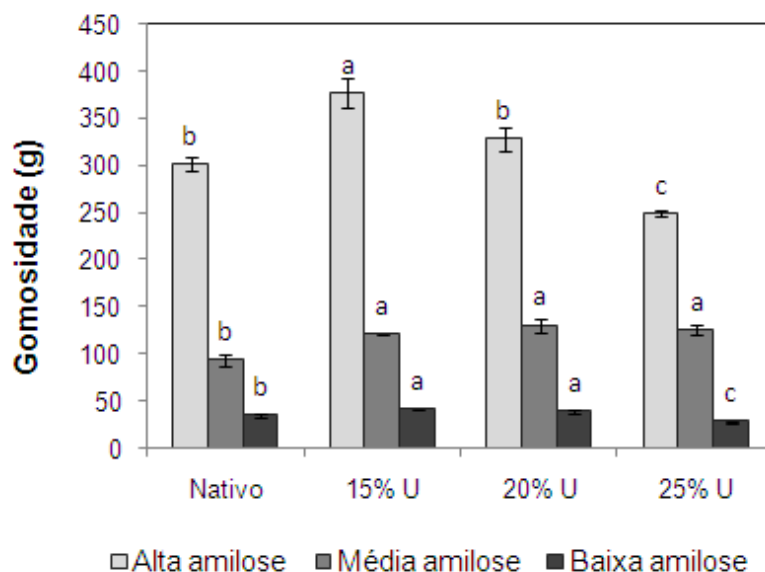


Figura 19. Gomosidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

A dureza é um parâmetro de textura que corresponde à força aplicada para ocasionar deformação da amostra, avaliada em texturômetro e está correlacionada com a força para morder e comprimir o alimento na boca (KALVIAINEN et al., 2000). A força do gel tem sido reportada como dependente da capacidade de ligação das moléculas de amido à água por pontes de hidrogênio (LEE e OSMAN, 1991). As pontes de hidrogênio que estabilizam a estrutura de dupla hélice são quebradas durante a gelatinização e substituídas por pontes de hidrogênio com água, sendo o inchamento controlado pela cristalinidade da molécula (TESTER e KARKALAS, 1996).

Observando-se a Figura 16, é possível notar que a dureza do gel do amido de arroz é maior quanto maior o teor de amilose dos amidos estudados. Este resultado está de acordo com Sandhu e Singh (2007), que estudaram as propriedades de amido de milho, e concluíram que a amilose está diretamente relacionada com a dureza e gomosidade dos géis. De acordo com os autores, a dureza dos géis é causada pela retrogradação, associada à sinérese e à cristalização da amilopectina. Amidos que possuem géis mais duros, geralmente possuem maior teor de amilose e longas cadeias de amilopectina (MUA e JACKSON, 1997).

Os amidos de arroz de alta e de baixa amilose submetidos aos tratamentos sob 15 e 20% de umidade apresentaram maior dureza de gel, no entanto, o tratamento sob 25% de umidade não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), quando comparados aos seus respectivos amidos nativos. Para o amido de arroz de média amilose, todos os tratamentos térmicos em diferentes níveis de umidade aumentaram a dureza de gel em relação ao amido nativo.

Segundo Liu et al. (2000) e Horndok e Noomhorm (2007), o aumento na dureza de gel pelo tratamento térmico em baixa umidade foi atribuído ao aumento nas interações entre as cadeias de amido, principalmente na região amorfa, as quais permitiram uma maior junção da fase contínua do gel, resultando no aumento da dureza. Horndok e Noomhorm (2007), que estudaram o efeito do tratamento térmico em baixa umidade em amido de arroz (27% de amilose), concluíram que este tratamento promoveu aumento na dureza de gel dos amidos tratados sob 15 e 20% de umidade, sendo que para o tratamento sob 25% de umidade não ocorreu diferença em relação ao nativo, esses autores atribuíram a esse fato uma possível gelatinização parcial no tratamento sob 25% de umidade, resultando em um gel menos rígido, devido ao colapso parcial da estrutura dos grânulos.

A flexibilidade corresponde à capacidade da amostra em retornar ao seu estado original após compressão (KALVIAINEN et al., 2000). Nota-se que o tratamento térmico em baixa umidade não afetou a flexibilidade dos amidos de arroz de alta e de média amilose (Figura 17), apenas o amido de baixa amilose submetido ao tratamento sob 25% de umidade teve sua flexibilidade reduzida ($p < 0,05$) quando comparada ao amido nativo. Este comportamento foi semelhante para o parâmetro de coesividade do gel, pois apenas o amido de baixa amilose teve este parâmetro afetado pelo tratamento térmico em baixa umidade, havendo uma redução na coesividade com o aumento do teor de umidade do tratamento (Figura 18). A coesividade é a força simulada para romper as ligações internas do gel.

Analisando-se a Figura 19, nota-se que o gel de amido de arroz de médio teor de amilose submetido ao tratamento térmico em baixa umidade apresentou maior gomosidade em todos os níveis de umidade, comparado ao amido nativo. O amido de alta amilose tratado sob 15% de umidade também apresentou um aumento na gomosidade do gel em relação ao amido nativo, ocorrendo uma redução nos tratamentos sob 20 e 25% de umidade. Para o amido de baixa amilose, os tratamentos sob 15 e 20% de umidade aumentaram a gomosidade do gel,

entretanto, no amido tratado sob 25% de umidade ocorreu uma redução deste parâmetro ($p < 0,05$), quando comparado ao amido nativo. A gomosidade é considerada como a força necessária para desintegrar o material (KALVIAINEN et al., 2000), sendo assim, observa-se que quanto maior o teor de amilose do amido de arroz, maior deve ser a força necessária para desintegração do gel.

4.5.4 Capacidade de absorção de óleo

A habilidade do amido em absorver óleo é um indicativo do potencial emulsificante do amido (ADEBOWALE et al., 2005). Na Tabela 6 está apresentada a capacidade de absorção de óleo dos amidos de arroz nativos e tratados termicamente em diferentes níveis de umidade

Tabela 6. Capacidade de absorção de óleo de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.

Tratamento	Capacidade de absorção de óleo (g/g)		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	2,32 ^{aA*}	2,18 ^{aB}	2,17 ^{bB}
15% U**	2,15 ^{bA}	2,13 ^{aA}	2,18 ^{bA}
20% U	2,16 ^{bAB}	2,12 ^{aB}	2,20 ^{abA}
25% U	2,18 ^{bB}	2,12 ^{aB}	2,25 ^{aA}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). ** U: umidade.

Os amidos de alta amilose submetidos ao tratamento térmico em baixa umidade apresentaram uma redução na capacidade de absorção de óleo em relação ao amido nativo, não havendo diferença significativa entre os tratamentos com diferentes níveis de umidade (Tabela 6). No entanto, o amido de baixa amilose submetido ao tratamento sob 25% de umidade sofreu um aumento na capacidade de absorção de óleo, comparado ao amido nativo e ao tratamento com 15% de umidade ($p < 0,05$), o que mostra a natureza lipofílica da superfície do grânulo do amido devido ao tratamento térmico em baixa umidade (OLAYINKA et al., 2008).

Adebowale et al. (2002) encontraram uma redução na capacidade de absorção de óleo em amidos de feijão juço submetidos ao tratamento térmico sob 18 e 21% de umidade, comparado ao amido nativo, no entanto, entre os diferentes níveis de umidade houve um aumento na capacidade de absorção de óleo com o aumento do teor de umidade do tratamento. Enquanto Olayinka et al. (2008), em estudo com amido de sorgo submetido ao tratamento térmico sob 18 a 27% de umidade, encontraram um aumento na capacidade de absorção de óleo em relação ao amido nativo. Kurahashi e Hizukuri (1998) estudaram as propriedades do amido de milho e trigo submetidos ao tratamento térmico em baixa umidade, e reportaram que este tratamento aumenta a capacidade emulsificante dos amidos.

Entre os amidos nativos com diferentes níveis de amilose, o amido de alta amilose apresentou maior capacidade de absorção de óleo em comparação aos amidos de média e de baixa amilose (Tabela 6). No entanto, Huang (2001) descreve que amidos de alto teor de amilose têm sido usados para reduzir a absorção de óleo em produtos fritos, devido a suas propriedades de formação de filmes.

4.5.5 Teor de amido resistente

O teor de amido resistente dos amidos de arroz submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade está apresentado na Tabela 7. O amido resistente é representado pela fração não digerida no intestino delgado, sendo fermentado no intestino grosso e suas propriedades são similares às da fibra alimentar (CHUNG et al., 2009). Brumovsky e Thompson (2001) e Chung et al. (2009), reportaram que o tratamento térmico em baixa umidade tem sido utilizado para aumentar os níveis de amido resistente, mantendo a estrutura granular.

Tabela 7. Teor de amido resistente de amidos de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade.

Tratamento	Amido resistente (%) b.s		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	1,06 ^{cA*}	1,00 ^{cA}	1,10 ^{bA}
15% U**	1,73 ^{bA}	1,23 ^{bcB}	1,20 ^{bB}
20% U	1,90 ^{abA}	1,48 ^{abB}	1,37 ^{abB}
25% U	2,20 ^{aA}	1,72 ^{aB}	1,74 ^{aB}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). ** U: umidade.

Com base na Tabela 7, pode-se observar que o tratamento térmico em baixa umidade aumentou o teor de amido resistente para todos os amidos estudados, sendo que no amido de arroz de alta amilose ocorreu o aumento a partir do tratamento com 15% de umidade, para o amido de média amilose o aumento foi a partir do tratamento com 20% de umidade e para o amido de baixa amilose, o aumento ocorreu somente para o tratamento com 25% de umidade, quando comparados aos amidos nativos ($p < 0,05$). Entre os amidos nativos, não ocorreu diferença significativa no teor de amido resistente, no entanto, os amidos quando submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade, o amido de alta amilose apresentou maior teor de amido resistente em comparação aos amidos de média e de baixa amilose.

Segundo Chung et al. (2009), os amidos de ervilha e lentilha, por apresentarem maior conteúdo de amilose, apresentaram maior teor de amido resistente que o amido de milho. Esses autores estudaram o efeito do tratamento térmico em baixa umidade (30% de umidade /100 °C/ 24 horas) nesses amidos, em que o amido de milho nativo e submetido ao tratamento hidrotérmico, apresentou 4,6% e 10,5% de amido resistente, respectivamente. Brumovsky e Thompson (2001) também estudaram o efeito do tratamento térmico em baixa umidade em amido de milho de alta amilose, e este apresentou 43,9% de amido resistente, comparado a 18,4% no amido nativo.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 20, 21 e 22, estão apresentadas as fotomicrografias dos grânulos de amido de alta, média e de baixa amilose, respectivamente.

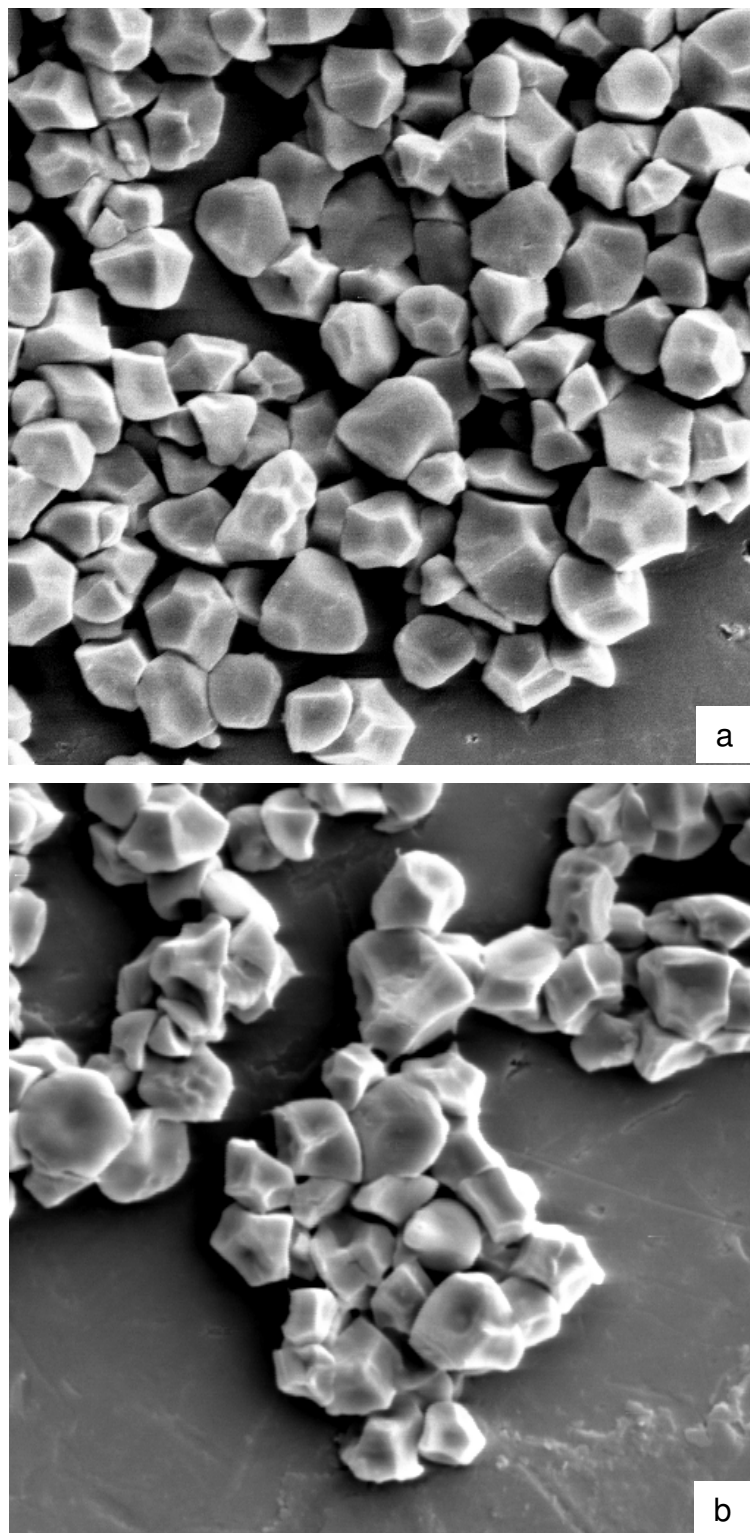


Figura 20. Grânulos de amido de arroz de alta amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).

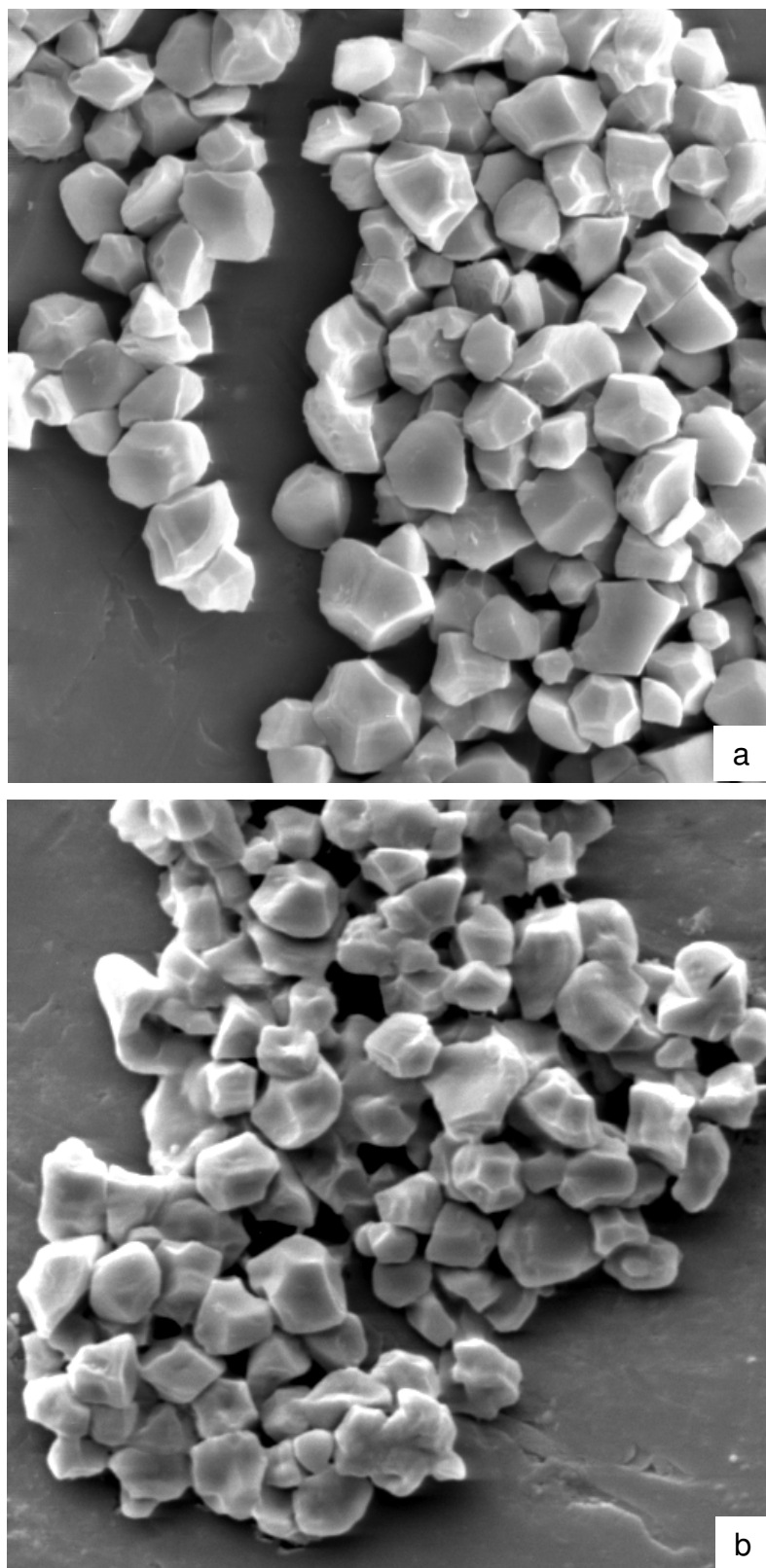


Figura 21. Grânulos de amido de arroz de média amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).

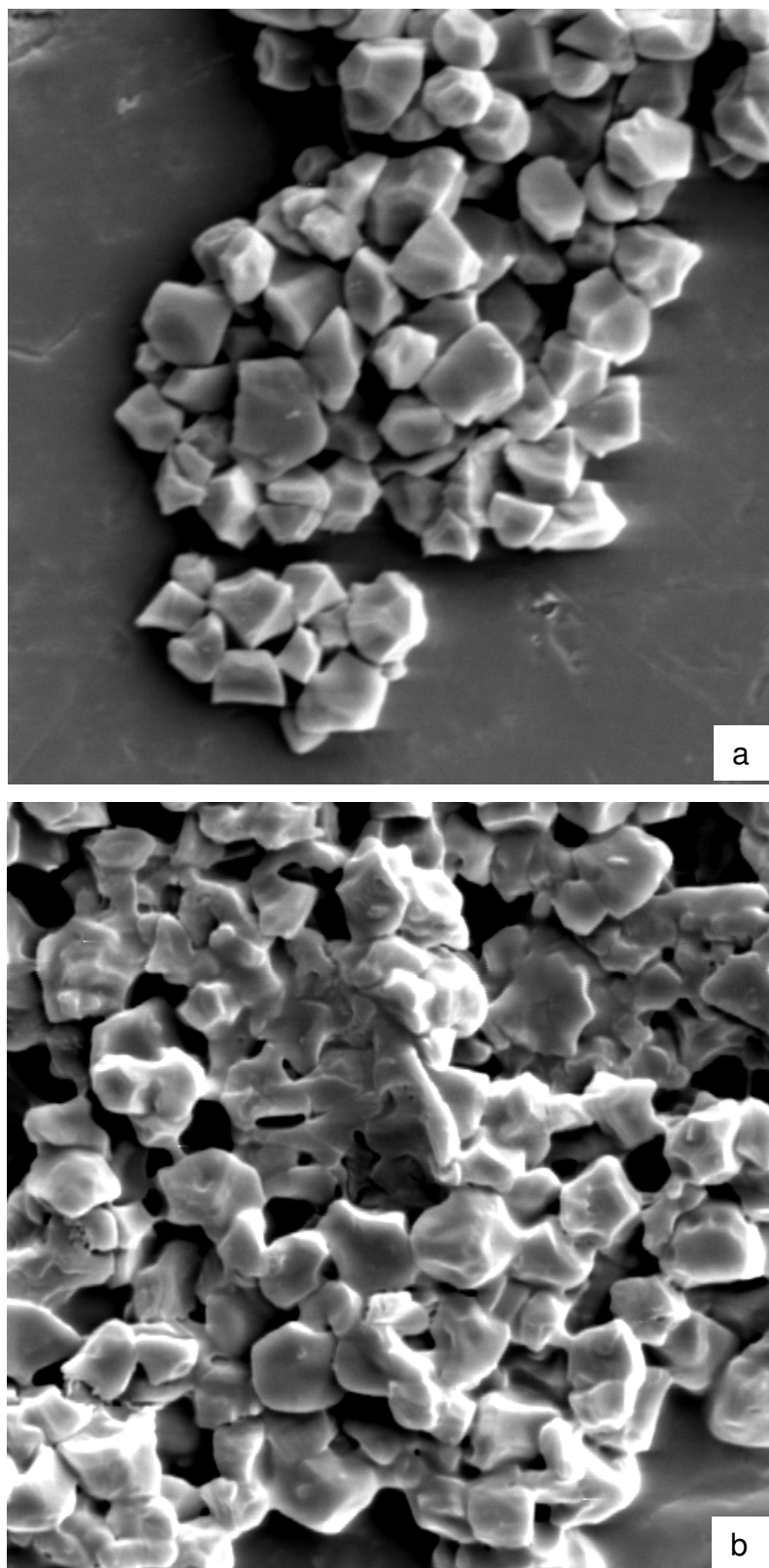


Figura 22. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose nativo (a) e submetido ao tratamento térmico sob 25% de umidade (b).

Observando-se as Figuras 20b e 21b, é possível verificar que o tratamento térmico sob 25% de umidade afetou levemente o formato e o grau de aglomeração dos grânulos de amido de alta e de média amilose, tornando os grânulos mais unidos e a superfície dos grânulos mais irregulares, intensificando o aspecto côncavo quando comparados com os amidos nativos (Figuras 20a e 21a). O amido de baixa amilose tratado termicamente sob 25% de umidade (Figura 22b) apresentou sinais de perda da integridade física com distensão da superfície granular, evidenciando uma gelatinização parcial.

4.5.7 Suscetibilidade enzimática à α -amilase

A porcentagem de hidrólise e a cinética da hidrólise enzimática dos amidos foram parâmetros utilizados para avaliar o efeito do tratamento térmico em baixa umidade sobre os amidos de arroz. As amilases, de uma maneira geral agem na superfície do grânulo do amido e depois se estendem lateralmente, formando cavidades cônicas.

4.5.7.1 Porcentagem de hidrólise dos amidos

A suscetibilidade enzimática dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose, nativos e submetidos ao tratamento térmico em diferentes níveis de umidade, após 48 horas de digestão com α -amilase bacteriana, pode ser visualizada na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem de hidrólise dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade pela ação da α -amilase.

Tratamento	% Hidrólise		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	18,05 ^{dC*}	23,14 ^{dB}	29,05 ^{CA}
15% U**	24,66 ^{cC}	25,92 ^{cB}	29,49 ^{CA}
20% U	32,33 ^{bC}	34,91 ^{bB}	37,40 ^{bA}
25% U	42,86 ^{aB}	43,50 ^{aB}	45,68 ^{aA}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). ** U: umidade.

Comparando-se a suscetibilidade enzimática entre os amidos nativos (Tabela 8), é possível verificar que quanto maior o teor de amilose dos amidos de arroz, menor a porcentagem de hidrólise ($p < 0,05$). Este resultado está de acordo com Franco e Ciacco (1997), que encontraram maior porcentagem de hidrólise para o amido de milho ceroso (56%) em comparação ao amido normal (39%).

Zhang e Oates (1999) descreveram que a suscetibilidade enzimática é influenciada por vários fatores, entre eles, a proporção de amilose /amilopectina, a estrutura cristalina e o tamanho das partículas, sendo que dentre estes fatores, a estrutura do grânulo é a mais importante. Esses autores concluíram que amidos com baixo teor de amilose foram menos suscetível a hidrólise enzimática. No entanto, outros autores (EVANS e THOMPSON, 2004, LI et al., 2004; RILEY et al., 2004; TESTER et al., 2006) relataram que a hidrólise de amidos nativos por α -amilase é inversamente relacionada ao conteúdo amilose, em que amidos de alta amilose são mais resistentes.

Rendleman (2000) mostrou que a taxa de digestão de amido de milho ceroso > amido de milho normal > amido de milho de alta amilose, utilizando α -amilase. Segundo Cooke e Gidley (1992), a quantidade de dupla hélice nos grânulos de amido ultrapassa o índice de cristalinidade. Isto porque nem todas duplas hélices estão envolvidas na zona cristalina. Tester et al. (2006) complementa que seria de esperar, que as regiões cristalinas e as duplas hélices iriam resistir à hidrólise por amilase. Isto, provavelmente, explica, pelo menos em parte, que os amidos nativos

de alta amilose resistam à digestão por α -amilase mais que os amidos cerosos, apesar de serem menos cristalinos.

Com base na Tabela 8, foram evidenciadas diferenças significativas entre os amidos de diferentes teores de amilose estudados quanto à suscetibilidade enzimática, tanto entre os amidos nativos, como entre os amidos tratados termicamente sob diferentes níveis de umidade, além das diferenças antes e após o tratamento térmico em baixa umidade. Esse tratamento promoveu aumento nos percentuais de hidrólise dos amidos, quando comparados com seus respectivos amidos nativos, aumentando com o aumento no teor de umidade do tratamento. Comparando os tratamentos sob 25% de umidade e os seus respectivos amidos nativos, percebe-se que o amido de arroz de alta amilose apresentou o aumento mais expressivo (138%), o amido de média amilose apresentou um aumento intermediário (88%) e o amido de baixa amilose apresentou o menor aumento (57%), isto porque, este último, já apresenta naturalmente uma elevada suscetibilidade à ação da α -amilase.

Vieira (2004) também encontrou um aumento no percentual de hidrólise de amidos tratados com calor e baixa umidade, em estudo com amidos de mandioca-salsa, batata-doce e de gengibre, em comparação com os amidos não tratados. Franco (1993) também encontrou aumento na porcentagem de hidrólise de amidos de milho à ação da α -amilase e amiloglicosidase submetidos ao tratamento sob baixa umidade (27% de umidade/ 100°C/ 16 horas), sendo que o amido de milho normal apresentou um aumento de 16% e de 19% para o amido de milho ceroso. Esse autor sugeriu que o tratamento em nível alto de umidade (27%), promoveu um rompimento das ligações internas do grânulo, aumentando a área acessível à hidrólise enzimática e que esse tratamento atua principalmente nas zonas amorfas do grânulo de amido.

Lorenz e Kulp (1982) reportaram que as modificações do tratamento térmico sob baixa umidade provavelmente ocorra nas regiões amorfas dos grânulos, mais acessíveis à amilólise ocorrendo assim, certo grau de degradação do amido. Segundo Gunaratne e Hoover (2002), o tratamento térmico em baixa umidade promove um rompimento da estrutura cristalina e dissociação das estruturas de duplas hélices na região amorfa e posterior rearranjo dos cristais rompidos durante o tratamento. Esses autores estudaram o tratamento hidrotérmico (30% de umidade/ 100°C/ 10 horas) dos amidos de taro, mandioca e batata, e concluíram que houve

um aumento na suscetibilidade enzimática dos amidos submetidos a esse tratamento. O possível rompimento dos cristais próximos da superfície do grânulo pode facilitar o ataque da α -amilase no interior do grânulo, fato que pode explicar o aumento significativo na porcentagem de hidrólise dos amidos tratados termicamente em baixa umidade.

4.5.7.2 Cinética de hidrólise dos amidos

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentadas as concentrações de açúcares redutores produzidas durante a hidrólise dos amidos de arroz de alta, média e baixa amilose, respectivamente, submetidos ao tratamento térmico em baixa umidade.

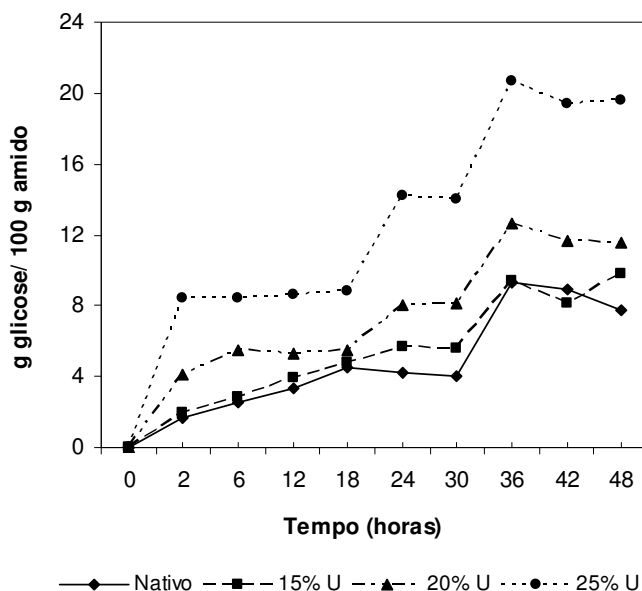


Figura 23. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de alta amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade. U: umidade.

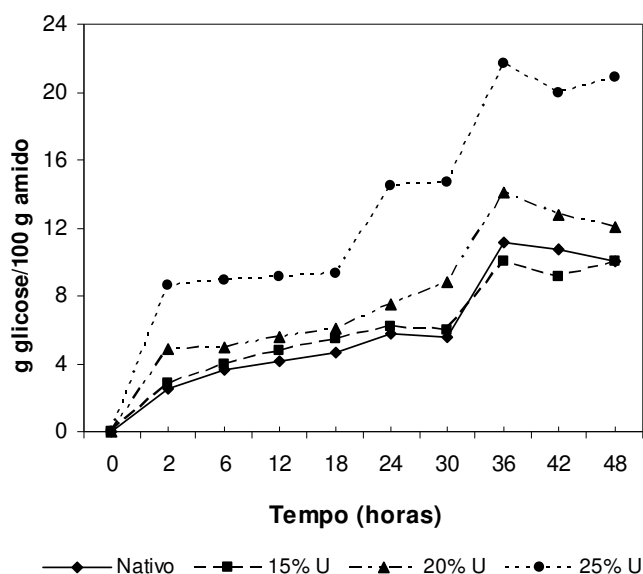


Figura 24. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de média amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade. U: umidade.

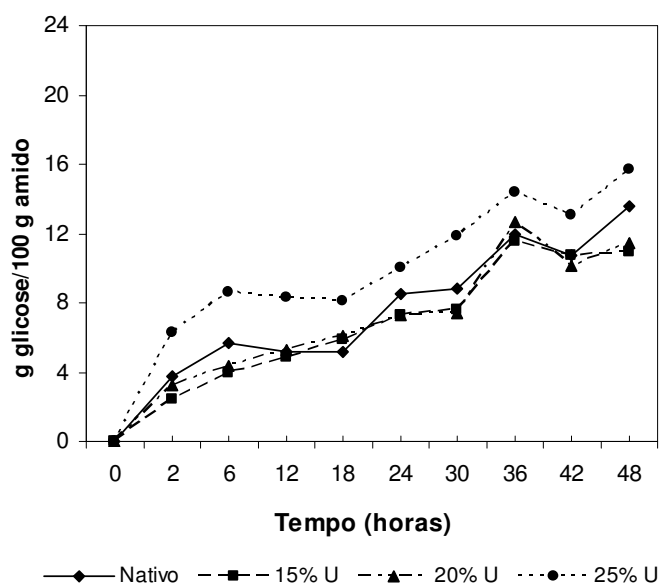


Figura 25. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de baixa amilose submetido ao tratamento térmico em diferentes teores de umidade. U: umidade.

Através das curvas de cinética de hidrólise (Figuras 23, 24 e 25), pode-se observar o efeito expressivo do tratamento térmico em baixa umidade sobre a suscetibilidade enzimática dos amidos de arroz com diferentes teores de amilose.

Os amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose tratados sob 25% de umidade apresentaram maior concentração de açúcar redutor em todos os tempos de hidrólise, quando comparados aos tratamentos com 15 e 20% de umidade e aos seus respectivos amidos nativos. O tratamento com 20% de umidade teve efeito na concentração de açúcares redutores somente nos amidos de arroz de alta e de média amilose, já para os amidos de baixa amilose, abaixo de 25% de umidade, não se observou diferenças comparados ao amido nativo. Estes resultados são semelhantes aos de Kweon et al. (2000) e Vieira (2004), que observaram uma tendência ao aumento da digestibilidade dos amidos com o aumento do teor de umidade do tratamento.

O aumento da concentração de açúcar redutor produzido pela hidrólise do amido de arroz de alta amilose entre 2 e 48 horas de digestão foi de 1,68 para 7,75 g de glicose/g de amido para o nativo e de 8,84 para 19,64 g de glicose/g de amido para o TTBU a 25% de umidade (Figura 23). Para o amido de média amilose, o aumento da concentração de açúcar redutor produzida pela hidrólise foi de 2,57 para 10,04 g de glicose/g de amido para o nativo e de 8,56 para 20,84 g de glicose/g de amido para o TTBU a 25% de umidade (Figura 24). Para o amido de baixa amilose, o aumento da concentração de açúcar redutor foi de 3,70 para 13,53 g de glicose/g de amido para o nativo e de 6,25 para 15,73 g de glicose/g de amido para o TTBU a 25% de umidade (Figura 25).

Os amidos tratados sob 25% de umidade apresentaram maior hidrólise nas primeiras duas horas de digestão em comparação aos amidos nativos. Conforme sugerido por alguns autores (JACOBS et al, 1998a; PLANCHOT et al, 1995), as áreas amorfas dos grânulos de amido são mais rapidamente degradadas pelas α -amilases bacterianas e pancreáticas do que as áreas cristalinas. O rearranjo provocado pelo tratamento hidrotérmico facilitou a acessibilidade das áreas amorfas pela enzima. Isto pode explicar o fato dos amidos tratados sob 25% de umidade apresentar alta concentração de açúcar redutor nas primeiras duas horas de hidrólise em relação aos amidos nativos.

4.6 Annealing

4.6.1 Poder de inchamento e solubilidade

Nas Figuras 26, 27 e 28 estão apresentadas as curvas de poder de inchamento e solubilidade dos amidos de arroz com alta, média e baixa amilose, respectivamente, submetidos ao *annealing*.

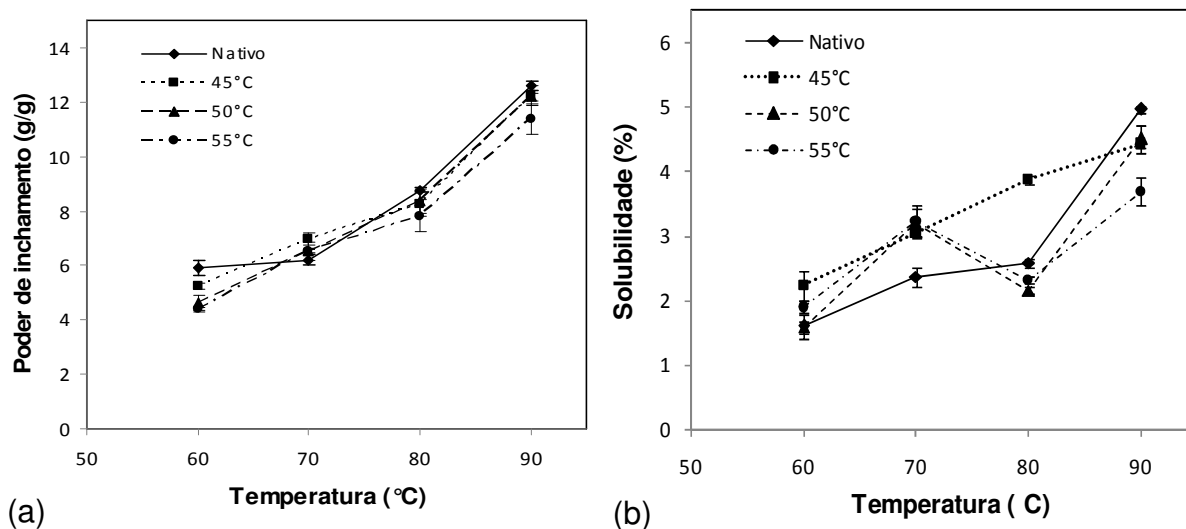


Figura 26. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas (45, 50 e 55 °C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de alta amilose.

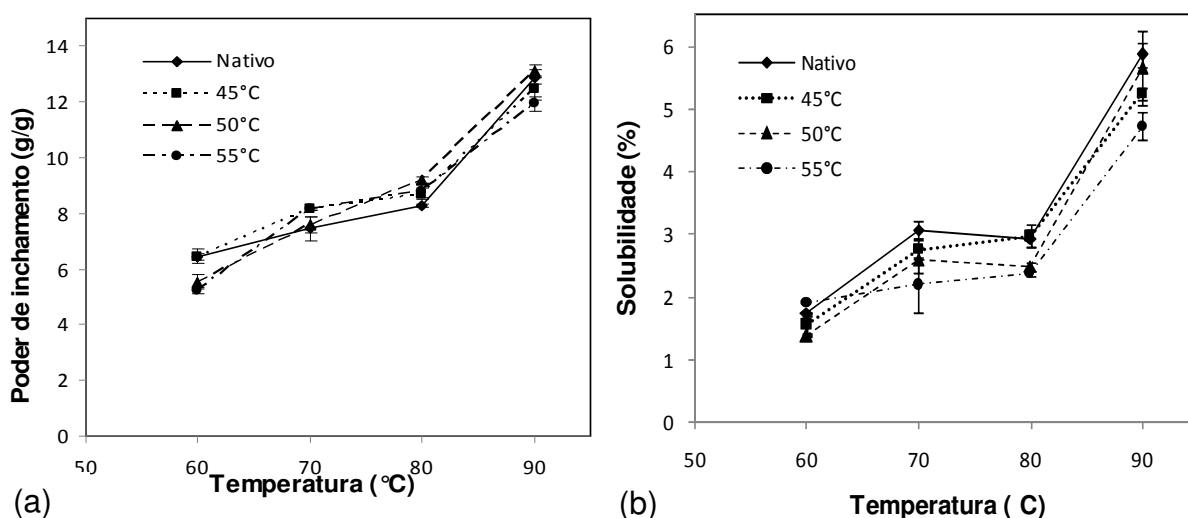


Figura 27. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas (45, 50 e 55 °C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de média amilose.

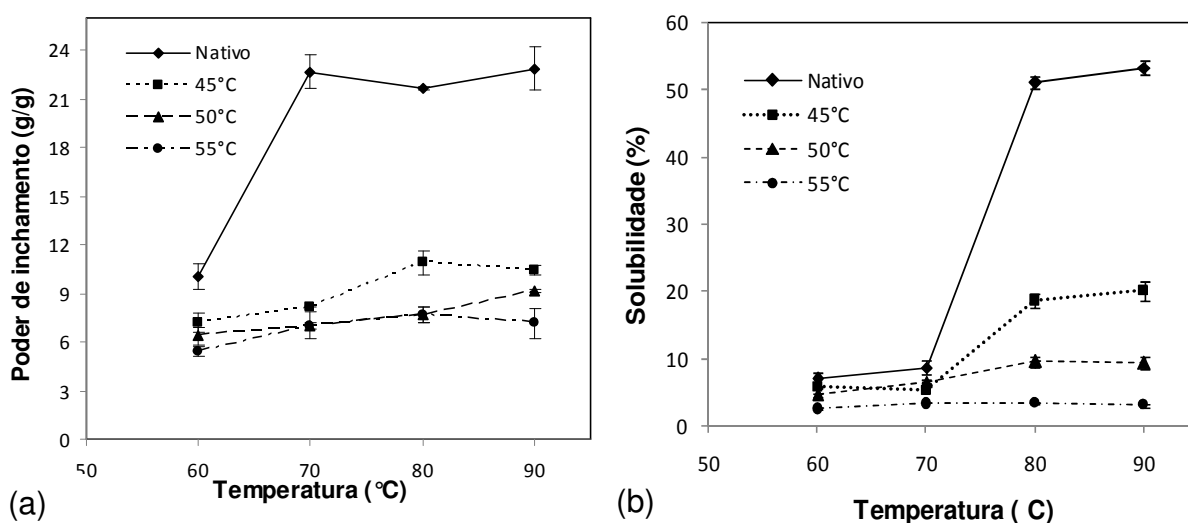


Figura 28. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas (45, 50 e 55°C) sobre o poder de inchamento (a) e a solubilidade (b) do amido de arroz de baixa amilose.

Através da Figura 26a, é possível observar que o *annealing* reduziu o poder de inchamento do amido de alta amilose. Para o amido de média amilose o *annealing* reduziu o poder de inchamento somente a 60°C, com exceção do amido tratado sob 45°C (Figura 27a). O *annealing* afetou significativamente o amido de baixa amilose (Figura 28a), pois ocorreu uma redução no poder de inchamento dos amidos tratados em relação ao amido nativo em todas as temperaturas de análise, sendo que nas temperaturas 70, 80 e 90°C apresentou uma redução mais expressiva.

O *annealing* promove uma reorganização das moléculas de amido, fazendo com que as duplas hélices adquiram uma configuração mais organizada (GOMES et al., 2005). Segundo esses autores o aumento na organização molecular é responsável pela redução no poder de inchamento e solubilização do amido.

O processo de *annealing* teve maior efeito sobre a solubilidade do amido de baixa amilose (Figura 28b), pois houve uma redução na solubilidade do amido, com o aumento da temperatura de *annealing*, e esse efeito foi mais expressivo para as temperaturas mais elevadas (80 e 90°C). A redução da solubilidade do amido submetido ao *annealing* evidencia que houve um fortalecimento das ligações com aumento das interações das moléculas de amilose e amilopectina ou entre as moléculas de amilopectina, formando uma estrutura mais estável e impedindo o lixiviamento da amilose (GOMES et al., 2005).

Os autores Adebawale e Lawal (2002), Gomes et al. (2004), Gomes et al. (2005), Waduge et al. (2006) e Lan et al. (2008) em estudos com amido de feijão jugo, amido de mandioca não fermentado, amido de mandioca fermentado, amido de cevada e amido de trigo, respectivamente, reportaram que o *annealing* causou redução no poder de inchamento e solubilidade desses amidos.

4.6.2 Propriedades viscoamilográficas

As propriedades viscoamilográficas dos amidos de arroz nativos e submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades de pasta de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

Propriedades	Teor de amilose	Nativo	45 °C	50 °C	55 °C
Temperatura de pasta (°C)	alta	82,0 ^{bB}	88,9 ^{aA}	88,1 ^{aA}	88,6 ^{aA}
	média	85,9 ^{aB}	87,9 ^{bA}	87,3 ^{aA}	88,2 ^{aA}
	baixa	61,4 ^{cD}	62,7 ^{cC}	63,7 ^{bB}	65,9 ^{bA}
Pico de viscosidade (RVU)	alta	243,3 ^{bA}	243,2 ^{cA}	245,0 ^{cA}	209,7 ^{cB}
	média	244,5 ^{bC}	268,9 ^{bB}	275,8 ^{bA}	245,5 ^{bC}
	baixa	332,8 ^{aB}	331,3 ^{aB}	338,0 ^{aB}	420,8 ^{aA}
Quebra (RVU)	alta	23,3 ^{cC}	47,8 ^{cA}	27,1 ^{cB}	12,2 ^{cD}
	média	61,1 ^{bBC}	59,8 ^{bC}	66,8 ^{bB}	80,0 ^{bA}
	baixa	149,8 ^{aD}	168,4 ^{aC}	209,3 ^{aB}	265,5 ^{aA}
Viscosidade final (RVU)	alta	363,3 ^{aA}	282,3 ^{bC}	335,5 ^{aB}	287,8 ^{bC}
	média	328,9 ^{bA}	301,0 ^{aB}	293,9 ^{bC}	304,2 ^{aB}
	baixa	202,6 ^{cA}	186,6 ^{cB}	147,3 ^{cD}	179,3 ^{cC}
Retrogradação (RVU ^{**})	alta	143,2 ^{aA}	86,9 ^{bC}	117,6 ^{aB}	90,3 ^{bC}
	média	143,7 ^{aA}	92,0 ^{aC}	84,9 ^{bD}	133,3 ^{aB}
	baixa	19,6 ^{bB}	23,7 ^{cA}	18,6 ^{cB}	24,0 ^{cA}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna para cada propriedade, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

** RVU: Rapid Visco Unit

Analisando-se a Tabela 9, é possível verificar que o *annealing* aumentou a temperatura de pasta de todos os amidos, sendo que para o amido de baixa amilose, a temperatura de pasta aumentou com o aumento da temperatura de *annealing* e para os amidos de alta e de média amilose, não ocorreu essa diferença. Segundo Gomes et al. (2004) o fortalecimento das ligações do amido promovido pelo *annealing*, requer uma temperatura maior para gelatinizar os grânulos de amido.

O *annealing* interferiu no pico de viscosidade das pastas de amido. O amido de alta amilose reduziu o pico somente no tratamento a 55°C, sendo que o de baixa amilose aumentou somente nesta temperatura. Para o amido de média amilose o *annealing* aumentou o pico de viscosidade dos amidos tratados sob 45 e 50°C, não apresentando diferença com o amido nativo, quando submetido à temperatura maior de *annealing* (55°C). Este resultado está de acordo com Serrano e Franco (2005) que encontraram um aumento no pico de viscosidade do amido de mandioca submetido ao *annealing* sob 50 e 55°C, sendo que para o amido submetido ao tratamento a 60°C, o pico de viscosidade não apresentou diferença em relação ao amido nativo.

O *annealing* aumentou a quebra da viscosidade do amido de alta amilose nas temperaturas de 45 e 50°C, no entanto, para temperatura de 55°C houve uma redução da quebra em comparação ao amido nativo. Os amidos de média e de baixa amilose, quando tratados sob 55°C de *annealing*, apresentaram quebra superior aos amidos nativos ($p < 0,05$). Horndok e Noomhorm (2007) também encontraram um aumento na quebra de viscosidade de amido de arroz tratado por *annealing* (55°C/ 24 horas).

A redução da quebra da viscosidade do amido de alta amilose tratado em alta temperatura de *annealing*, demonstra que esse amido apresentou-se mais estável durante o aquecimento e à agitação mecânica, estando de acordo com Lan et al. (2008), em que relataram que o amido de trigo de alta amilose apresentou maior redução na quebra da viscosidade comparado aos amidos de média e de baixa amilose, quando submetidos ao *annealing*.

O *annealing* reduziu a viscosidade final dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose, sendo que a maior redução foi para o amido de alta amilose tratado sob 55°C. Esta redução está de acordo com Lan et al. (2008) e Gomes et al. (2005) que trabalharam com amido de trigo e mandioca, respectivamente

Os amidos de alta e de média amilose tratados por *annealing* apresentaram menor tendência de retrogradação em comparação com seus respectivos amidos nativos. No entanto, para o amido de baixa amilose ocorreu um aumento na tendência de retrogradação nos tratamentos sob 45 e 55°C, quando comparado ao amido nativo. A redução na tendência de retrogradação pelo *annealing* também foi encontrada por Gomes et al. (2004). Entretanto, outros autores (HORMDOK e

NOOMHORM, 2007) encontraram um aumento na tendência de retrogradação de amido de arroz submetido ao *annealing*.

Os resultados de pesquisa sobre o efeito do *annealing* nas propriedades de pasta de diferentes amidos são bastante controversos. Maior temperatura de pasta, menor pico de viscosidade e maior viscosidade final foram observados para amido de batata submetido ao *annealing* (STUTE, 1992; JACOBS et al., 1995), enquanto o pico de viscosidade e viscosidade final dos amidos de trigo, ervilha e arroz submetidos ao *annealing* aumentaram (JACOBS et al., 1996). Os resultados apresentados na literatura e os observados neste trabalho sugerem que o efeito do *annealing* sobre as propriedades de pasta depende principalmente das características estruturais, assim como das condições de análise. Segundo Jacobs et al. (1996), o modo pelo qual o perfil de viscosidade do amido é afetado pelo *annealing* depende principalmente das taxas de aquecimento e resfriamento aplicadas no instrumento. Dependendo da taxa de aquecimento, os amidos submetidos ao *annealing* podem resistir melhor ao aquecimento e ao atrito que os amidos nativos (SERRANO e FRANCO, 2005).

As Figuras 29, 30 e 31 representam os perfis viscoamilográficos dos amidos de arroz com alta, média e baixa amilose, respectivamente, tratados por *annealing* em diferentes temperaturas.

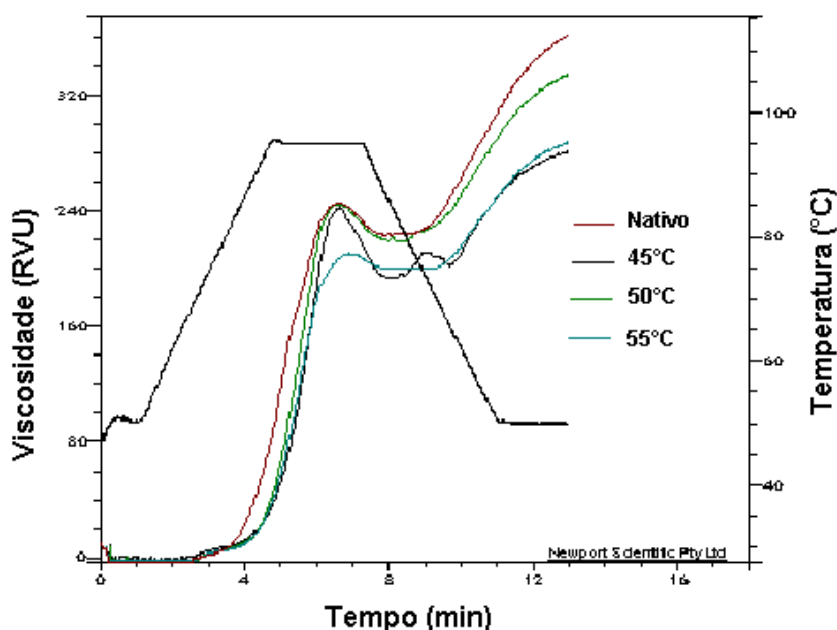


Figura 29. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de alta amilose.

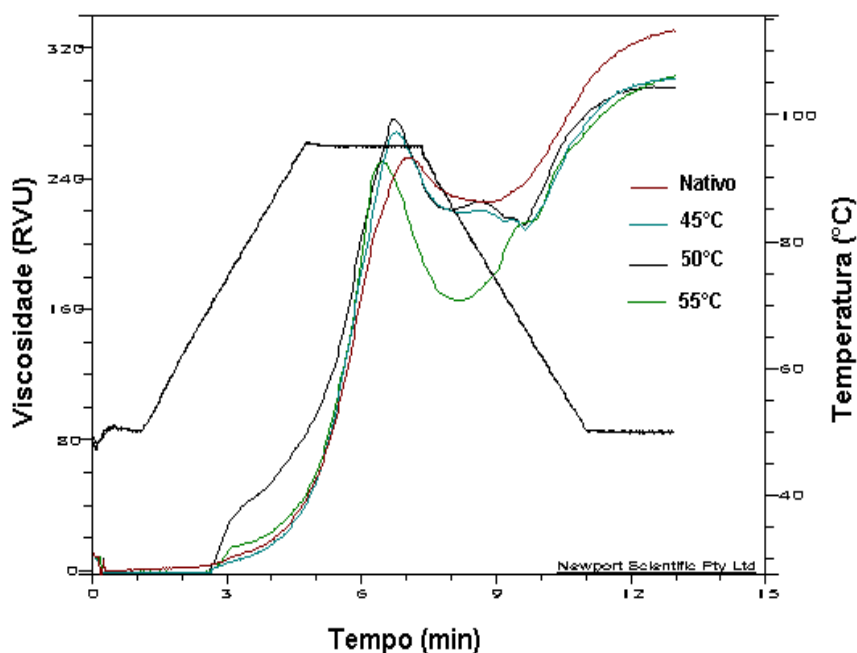


Figura 30. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de média amilose.

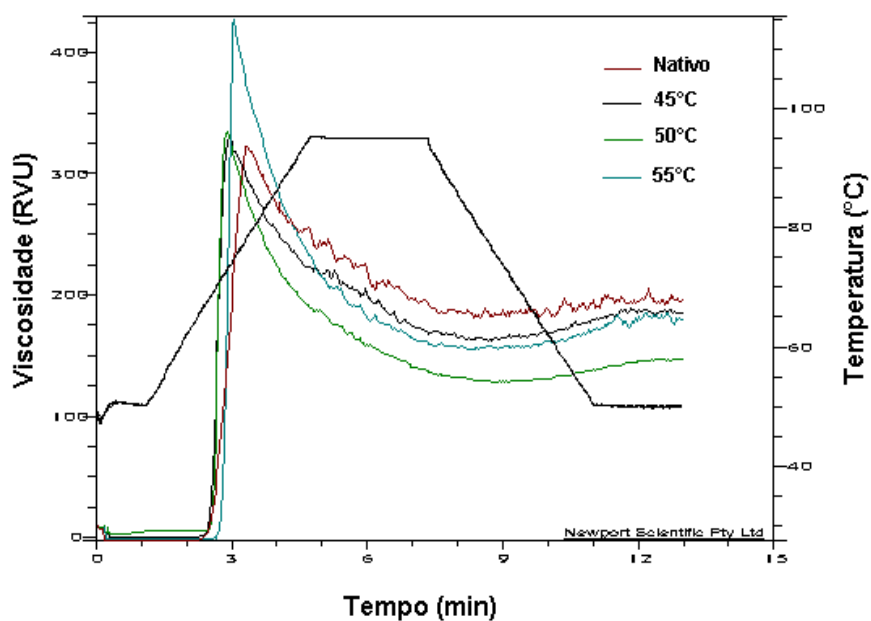


Figura 31. Efeito do *annealing* em diferentes temperaturas sobre as propriedades viscoamilográficas do amido de arroz de baixa amilose.

Observando-se os perfis viscoamilográficos dos amidos de arroz com alta, média e baixa amilose (Figuras 29, 30 e 31), respectivamente, verifica-se um afastamento das curvas para a direita dos amidos tratados por *annealing*,

representando o aumento da temperatura de pasta desses amidos em comparação aos amidos nativos. Na Figura 31, durante o período de temperatura constante e resfriamento, foram observadas irregularidades nas curvas dos amidos, característico da presença de grumos na amostra, possivelmente pela baixa velocidade de agitação (160 rpm) do perfil *Standard Analysis 1*, utilizado na análise do RVA.

4.6.3 Perfil de textura do gel

Nas Figuras 32, 33, 34 e 35 pode-se observar a dureza, flexibilidade, coesividade e gomosidade, respectivamente, dos géis de amido de arroz com diferentes teores de amilose submetidos ao *annealing*.

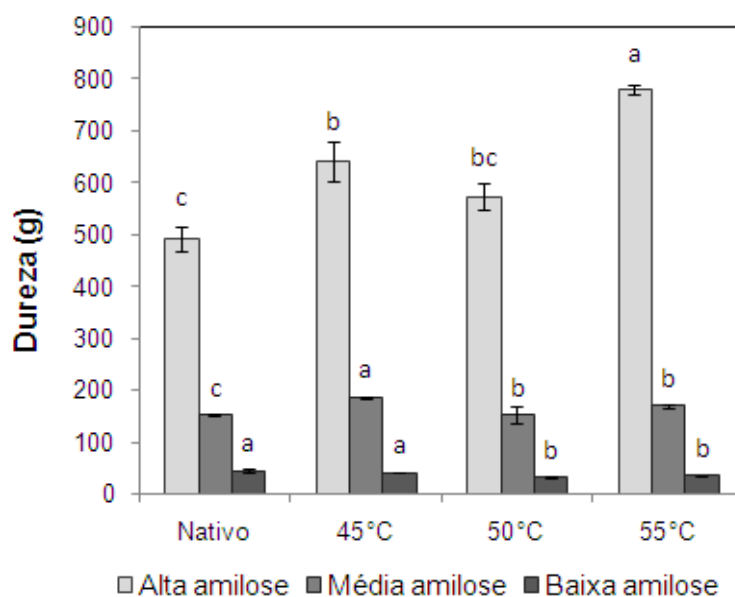


Figura 32. Dureza de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

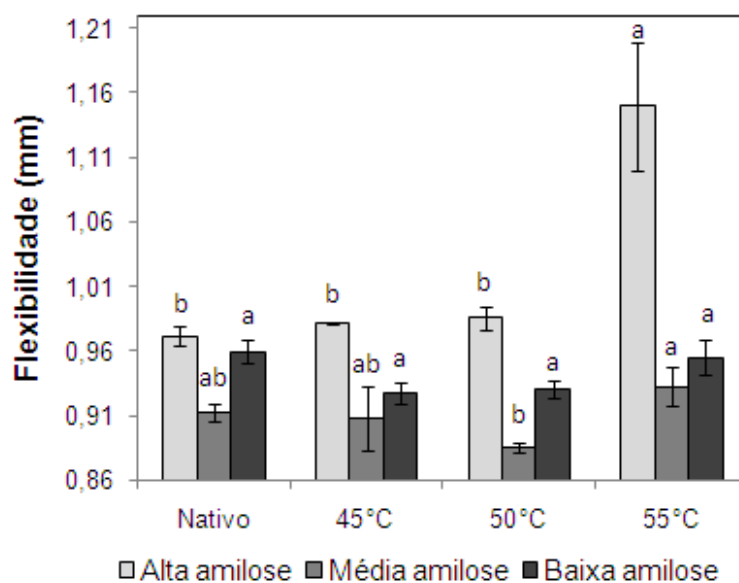


Figura 33. Flexibilidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

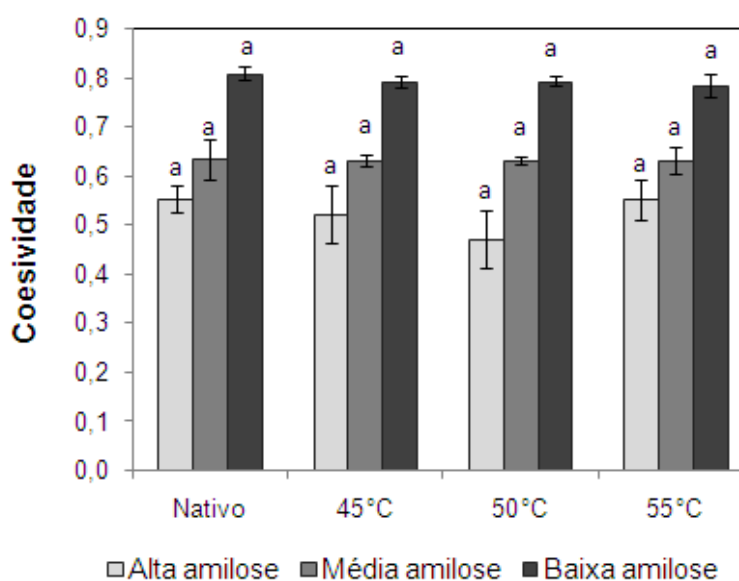


Figura 34. Coesividade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

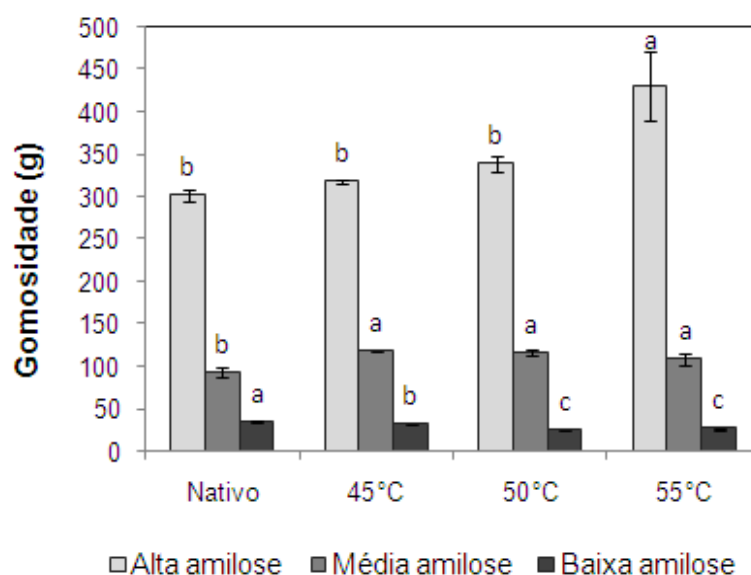


Figura 35. Gomosidade de gel do amido de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

* Letras diferentes, na mesma coluna de mesma cor, diferem estatisticamente ($p < 0,05$). U: umidade

A dureza de gel é principalmente causada pela retrogradação do amido que é associado a perda de água (sinérese) e a cristalização da amilopectina, tornando o gel mais duro (SANDHU e SINGH, 2007). Amidos com maior teor de amilose e cadeias de amilopectina mais longas apresentam géis mais duros (MUA e JACKSON, 1998).

O amido de alta amilose apresentou maior dureza, flexibilidade e gomosidade e menor coesividade em comparação com os amidos de média e de baixa amilose (Figuras 32, 33, 34 e 35).

Através da Figura 32, observa-se que os amidos de alta e de média amilose submetidos ao *annealing* apresentaram maior dureza de gel em relação aos seus respectivos amidos nativo. No entanto, os amidos de baixa amilose submetidos aos tratamentos sob 50 e 55°C apresentaram menor dureza de gel, comparados ao amido nativo.

Chung et al. (2000) descreveram que o *annealing* causa um rearranjo das moléculas de amido, resultando na redução do poder de inchamento e na solubilidade, essa redução da fração do volume de gel promove um aumento na dureza de gel. Hormdok e Noomhorm (2007) também encontraram um aumento na dureza do gel de amido de arroz submetido ao *annealing* sendo mais intenso sob 55°C.

O *annealing* aumentou a flexibilidade de gel do amido de arroz de alta amilose, quando tratado sob 55 °C. No entanto, esse tratamento não afetou a flexibilidade do gel de amido de média e de baixa amilose (Figura 33). A coesividade de gel dos amidos de arroz não foi afetada pelo processo de *annealing* (Figura 34).

A gomosidade dos géis de amido de arroz de alta e de média amilose tratados por *annealing* foi maior que a gomosidade dos amidos nativos, sendo que para o amido de alta amilose, somente o tratamento sob 55 °C apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) e para o amido de média amilose todos os tratamentos de *annealing* diferiram do amido nativo ($p < 0,05$). No entanto, a gomosidade de gel do amido de baixa amilose reduziu com o aumento da temperatura de *annealing* (Figura 35).

4.6.4 Capacidade de absorção de óleo

Na Tabela 10 está apresentada a capacidade de absorção de óleo dos amidos de arroz nativos e tratados por *annealing* em diferentes temperaturas.

Tabela 10. Capacidade de absorção de óleo de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

Tratamento	Capacidade de absorção de óleo (g/g)		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	2,32 ^{aA*}	2,18 ^{bB}	2,17 ^{bB}
45 °C	2,31 ^{aA}	2,25 ^{aAB}	2,24 ^{aB}
50 °C	2,25 ^{abA}	2,25 ^{aA}	2,26 ^{aA}
55 °C	2,15 ^{bA}	2,12 ^{cA}	2,17 ^{bA}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

Os amidos de alta e de média amilose submetidos ao tratamento sob 55 °C apresentaram menor capacidade de absorção de óleo quando comparados aos seus respectivos amidos nativos (Tabela 10). No entanto, os amidos de média e de baixa amilose submetidos aos tratamentos sob 45 e 50 °C sofreram um aumento na capacidade de absorção de óleo em relação aos nativos ($p < 0,05$). Segundo

Adebowale e Lawal (2002), o *annealing* em amido de feijão jugo causou uma redução na capacidade de absorção de óleo.

4.6.5 Teor de amido resistente

Na Tabela 11 está apresentado o teor de amido resistente dos amidos de arroz submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas. Brumovsky e Thompson (2001) reportaram que o *annealing* tem sido utilizado para aumentar os níveis de amido resistente.

Tabela 11. Teor de amido resistente de amidos de alta, média e de baixa amilose, submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas.

Tratamento	Amido resistente (%) b.s		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	1,06 ^{bA*}	1,00 ^{bA}	1,10 ^{aA}
45 °C	2,08 ^{aA}	1,37 ^{aB}	1,40 ^{aB}
50 °C	2,30 ^{aA}	1,31 ^{aB}	1,36 ^{aB}
55 °C	2,23 ^{aA}	1,31 ^{aB}	1,18 ^{aB}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 11, pode-se observar que o *annealing* aumentou o teor de amido resistente para os amidos de alta e de média amilose, sendo que não houve diferença significativa entre os tratamentos com diferentes temperaturas de *annealing* ($p < 0,05$). Entre os amidos nativos, não houve diferença significativa no teor de amido resistente, no entanto, quando submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas, o amido de alta amilose apresentou maior teor de amido resistente em comparação aos amidos de média e de baixa amilose.

Brumovsky e Thompson (2001) estudaram o efeito do *annealing* em amido de milho de alta amilose sob temperaturas de 50, 60 e 70 °C, e relatam que apenas no amido submetido a 70 °C ocorreu aumento no teor de amido resistente, apresentando 28,1%, em relação ao nativo que apresentou 18,4%.

Estudos realizados por Pomeranz (1992); Hobler et al. (1999); Sagun e Arcot (2000); Kutos et al. (2003), sugerem que o teor de amido resistente encontra-se relacionado a gelatinização e retrogradação, embora, seu teor nos alimentos, dependa do tipo de processamento, relação amilose/amilopectina, tempo e temperatura de armazenamento e quantidade de água empregada no processamento. No entanto, a alteração do teor de amido resistente promovida pelo *annealing* não está relacionada a gelatinização e retrogradação, pois o amido submetido ao *annealing* não sofre gelatinização, portanto essas mudanças no teor de amido resistente estão associadas as alterações estruturais, tais como reorganização molecular e modificação na cristalinidade do amido.

4.6.6 Suscetibilidade enzimática a α -amilase

A porcentagem de hidrólise e a cinética da hidrólise enzimática dos amidos foram parâmetros utilizados para avaliar o efeito do *annealing* sobre os amidos de arroz com diferentes níveis de amilose.

4.6.6.1 Porcentagem de hidrólise dos amidos

A suscetibilidade enzimática dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose, nativos e submetidos ao *annealing*, após 48 horas de digestão com α -amilase bacteriana, pode ser visualizada na Tabela 12.

Tabela 12. Porcentagem de hidrólise dos amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose submetidos ao *annealing* em diferentes temperaturas pela ação da α -amilase.

Tratamento	% Hidrólise		
	Alta amilose	Média amilose	Baixa amilose
Nativo	18,05 ^{dC*}	23,14 ^{dB}	29,05 ^{dA}
45 °C	31,18 ^{cB}	30,57 ^{cB}	34,10 ^{cA}
50 °C	37,35 ^{bB}	39,44 ^{bA}	36,32 ^{bB}
55 °C	51,89 ^{aA}	50,30 ^{aA}	47,04 ^{aB}

* Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, e letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 12, verificou-se que ocorreram diferenças significativas entre os amidos com diferentes teores de amilose quanto à suscetibilidade enzimática, tanto entre os amidos nativos, como entre os amidos tratados por *annealing* sob diferentes temperaturas. Constatou-se que quanto menor o teor de amilose dos amidos de arroz, maior a porcentagem de hidrólise ($p < 0,05$). O' Brien e Wang (2008), em estudos com amidos de milho com diferentes teores de amilose, também observaram maior porcentagem de hidrólise nos amidos de milho ceroso e normal em relação ao amido de alta amilose, tanto pela ação α -amilase quanto pela ação da amiloglicosidase.

O *annealing* promoveu aumento nos percentuais de hidrólise dos amidos, quando comparados com seus respectivos amidos nativos, sendo mais intenso com o aumento da temperatura de *annealing*. O *annealing* provavelmente provocou alterações nas áreas amorfas dos grânulos tornando-as mais acessíveis à ação da enzima.

Comparando-se os tratamentos sob 55 °C e os seus respectivos amidos nativos, percebe-se que o amido de arroz de alta amilose apresentou o aumento mais expressivo na hidrólise (187%), o amido de média amilose apresentou um aumento intermediário (117%) e o amido de baixa amilose apresentou o menor aumento (62%), isto porque, este último, já apresenta naturalmente uma elevada suscetibilidade à ação da α -amilase.

Jayakody e Hoover (2008) reportaram que o *annealing* aumentou a suscetibilidade enzimática de amido de trigo utilizando enzimas fúngicas e

bacterianas. Nakazawa e Wang (2003) relataram que o *annealing* promove a formação de poros na superfície do grânulo de amido e isso seria responsável pelo aumento na hidrólise ácida dos amidos. O' Brien e Wang (2008) complementam que essa estrutura porosa poderia aumentar ou não a hidrólise enzimática dos amidos, dependendo do tipo de amido e do tipo de enzima. Esses autores também encontraram um aumento na suscetibilidade enzimática de amidos de milho ceroso, normal e de alta amilose após o *annealing*.

Segundo Lan et al. (2008), o *annealing* reduziu a suscetibilidade enzimática dos amidos de trigo normal e de alta amilose e aumentou a suscetibilidade enzimática do amido de trigo ceroso. A redução da hidrólise dos amidos normal e de alta amilose pelo *annealing* foi explicada pelo aumento na cristalinidade. O aumento da hidrólise do amido ceroso foi explicado pela formação de poros na superfície dos grânulos observada por microscopia eletrônica de varredura promovida pelo *annealing*, os quais favorecem a entrada da α -amilase para o interior do grânulo.

4.6.6.2 Cinética de hidrólise dos amidos

Nas Figuras 36, 37 e 38 estão apresentadas as quantidades de açúcares redutores produzidas durante a hidrólise dos amidos de arroz de alta, média e baixa amilose, respectivamente, submetidos ao *annealing*.

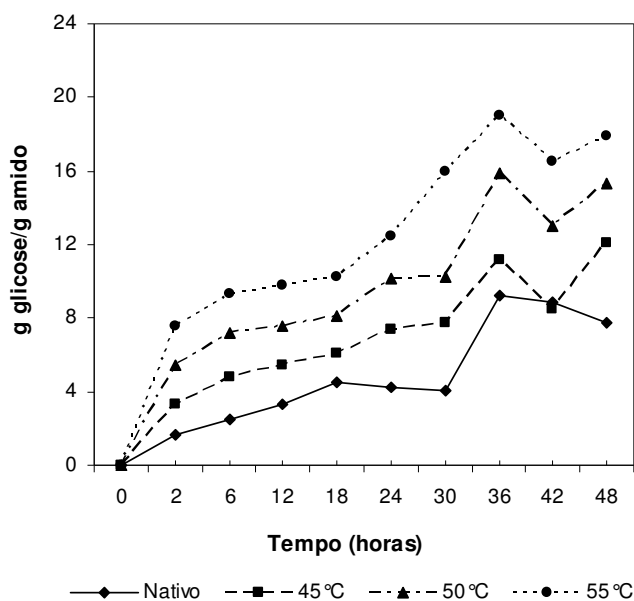


Figura 36. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de alta amilose submetido ao *annealing* em diferentes temperaturas.

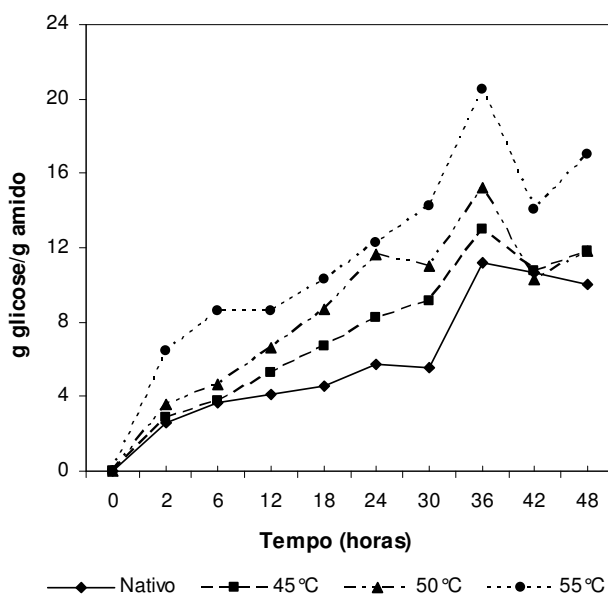


Figura 37. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de média amilose submetido ao *annealing* em diferentes temperaturas.

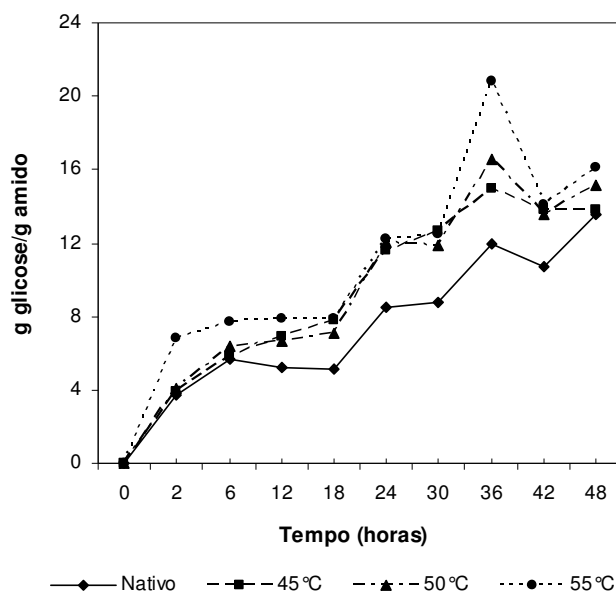


Figura 38. Concentração de açúcar redutor em função do tempo de hidrólise com α -amilase do amido de arroz de baixa amilose submetido ao *annealing* em diferentes temperaturas.

A possível formação de poros ou fissuras na superfície dos grânulos promovida pelo *annealing* altera o perfil de hidrólise, facilitando a entrada da α -amilase, da superfície até a área interna dos grânulos (WANG et al., 1997). Segundo Serrano e Franco (2005), apesar das lamelas amorfas e cristalinas dos grânulos tornarem-se mais ordenadas com o tratamento, a acessibilidade das áreas amorfas pela enzima seria facilitada. Esses autores também relatam que mesmo que o *annealing* tenha promovido aumento na cristalinidade do amido de mandioca, avaliada por difratograma de raio -X, este foi mais suscetível a ação da α -amilase.

Analisando-se as curvas de cinética de hidrólise (Figuras 36, 37 e 38), pode-se verificar o efeito do *annealing* sobre a suscetibilidade enzimática dos amidos de arroz com diferentes teores de amilose. Os amidos de arroz de alta, média e de baixa amilose tratados sob 55°C apresentaram maior concentração de açúcar redutor, quando comparados aos tratamentos sob 45 e 50°C e aos seus respectivos amidos nativos.

Conforme descrito na literatura (PLANCHOT et al., 1995; JACOBS et al., 1998a), a cinética da α -amilase é caracterizada por uma etapa inicial em que ocorre uma alta taxa de hidrólise, seguida de uma segunda etapa mais lenta. Além disso, esses autores descrevem que as áreas amorfas dos grânulos de amido são mais

rapidamente degradadas pelas α -amilases bacterianas e pancreáticas do que as áreas cristalinas, e assim, para a hidrólise de uma área cristalina seria necessário inicialmente, um desembaraço das cadeias pela enzima. A redução na taxa de hidrólise seria causada, provavelmente, pela inibição do produto da atividade da α -amilase (COLONNA et al., 1988). Serrano e Franco (2005) observaram em todas as amostras estudadas duas fases, apresentando uma taxa de hidrólise mais rápida até aproximadamente 24 horas de tratamento, enquanto que entre 24 e 48 horas, a taxa de hidrólise decresceu havendo tendência à estabilização.

Neste experimento observou-se que após 36 horas de hidrólise houve uma pequena redução na concentração de açúcares redutores dos amidos de arroz, no entanto, não apresentou claramente duas fases, pois houve um aumento gradual no decorrer das 36 horas e não apresentou sinais de estabilização ao final da hidrólise.

O aumento da concentração de açúcar redutor produzida pela hidrólise do amido de arroz de alta amilose entre 2 e 48 horas de digestão foi de 1,68 para 7,75 g de glicose/g de amido para o nativo e de 7,61 para 17,89 g de glicose/g de amido para o tratado sob 55°C (Figura 36). Para o amido de média amilose, o aumento da concentração de açúcar redutor produzida pela hidrólise foi de 2,57 para 10,04 g de glicose/g de amido para o nativo e de 6,48 para 17,01 g de glicose/g de amido para o tratado sob 55°C (Figura 37). Para o amido de baixa amilose, o aumento da concentração de açúcar redutor foi de 3,70 para 13,53 g de glicose/g de amido para o nativo e de 6,86 para 16,15 g de glicose/g de amido para o tratado sob 55°C (Figura 38). Os amidos tratados sob 55°C de *annealing* apresentaram maior hidrólise nas primeiras duas horas de digestão em comparação aos amidos nativos.

4.6.7 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 39, 40 e 41, estão apresentadas as fotomicrografias dos grânulos de amido de alta, média e de baixa amilose, respectivamente, nativos e submetidos ao *annealing*.

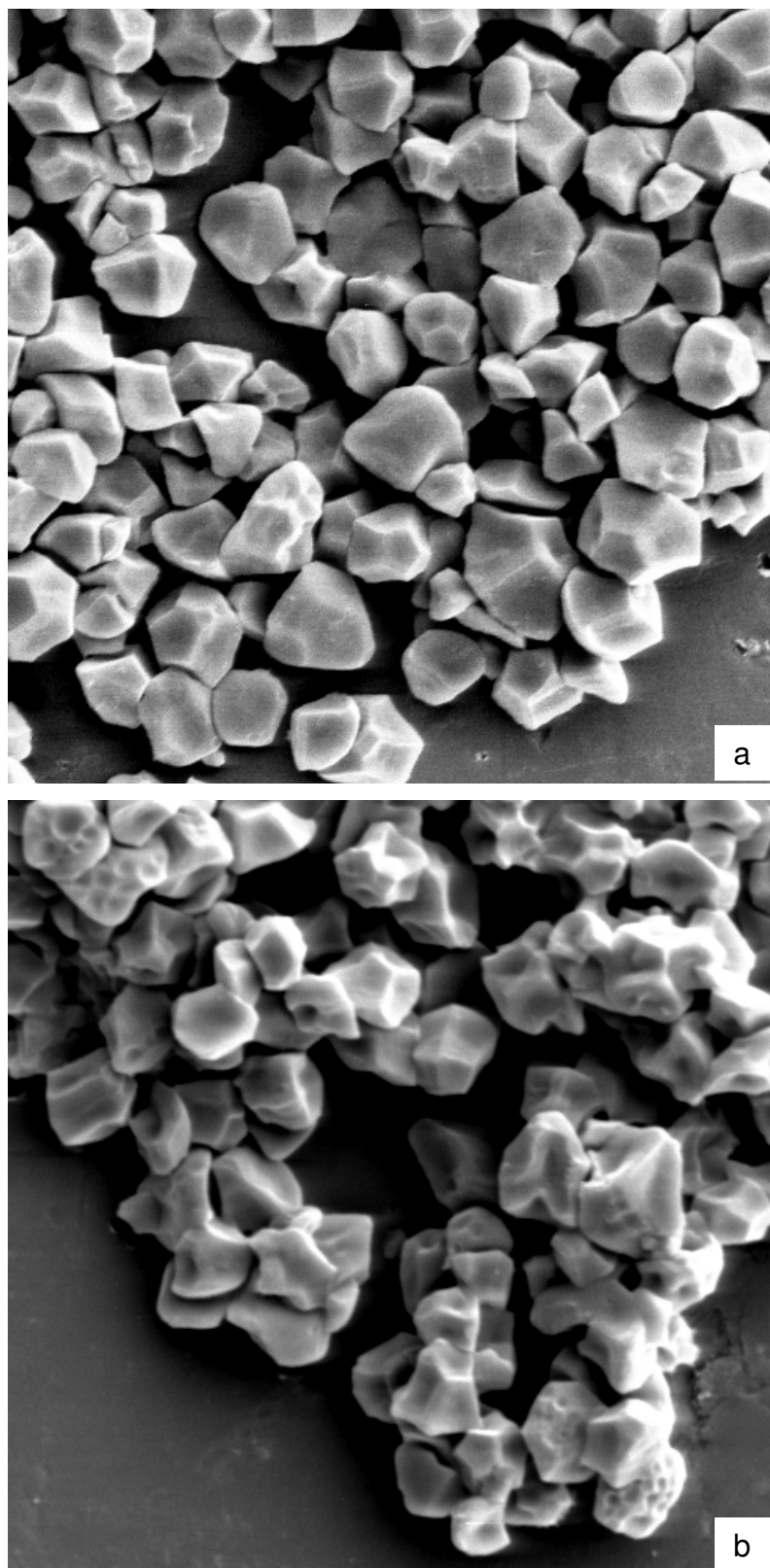


Figura 39. Grânulos de amido de arroz de alta amilose nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C (b).

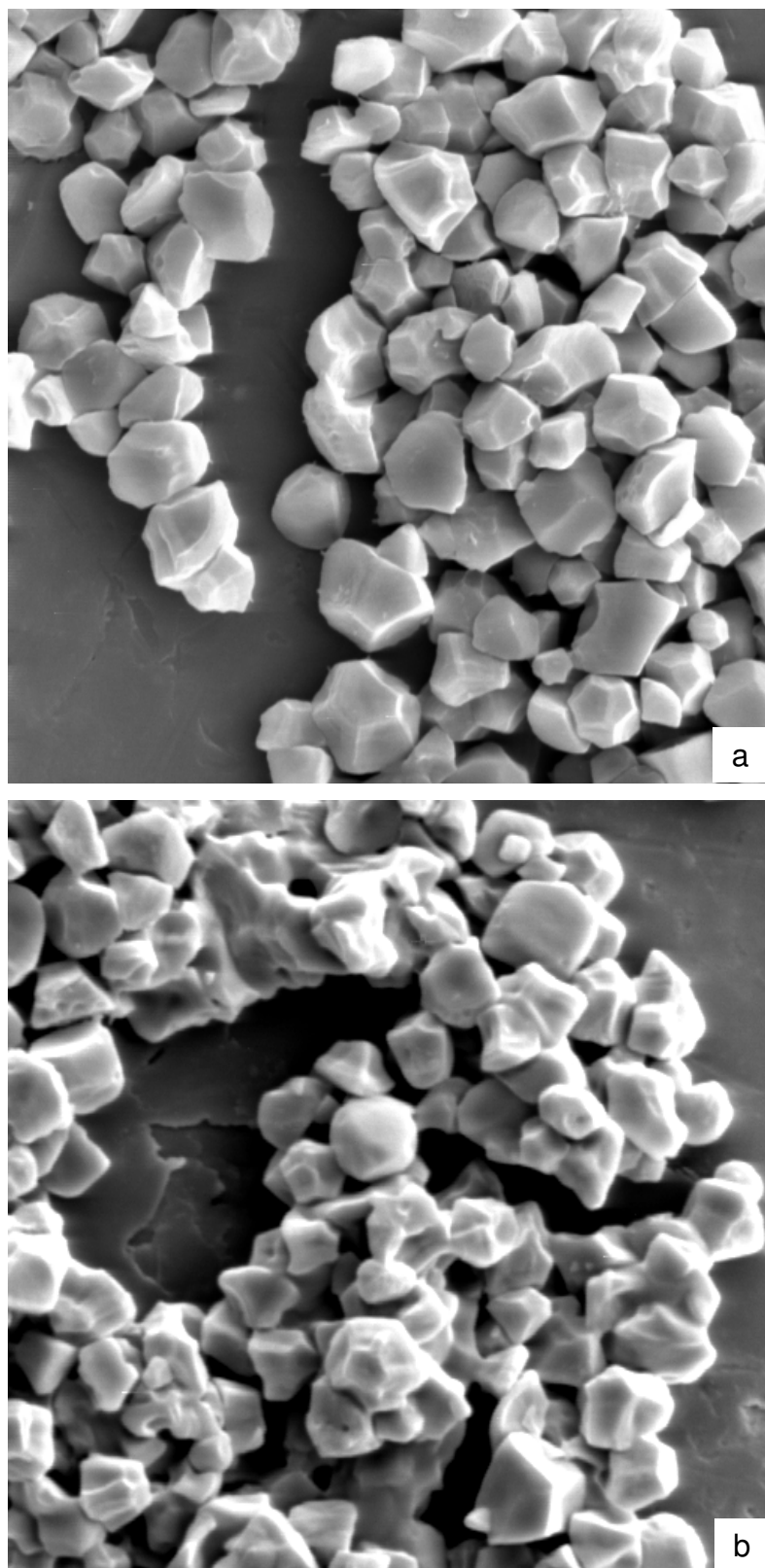


Figura 40. Grânulos de amido de arroz de média amilose nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C (b).

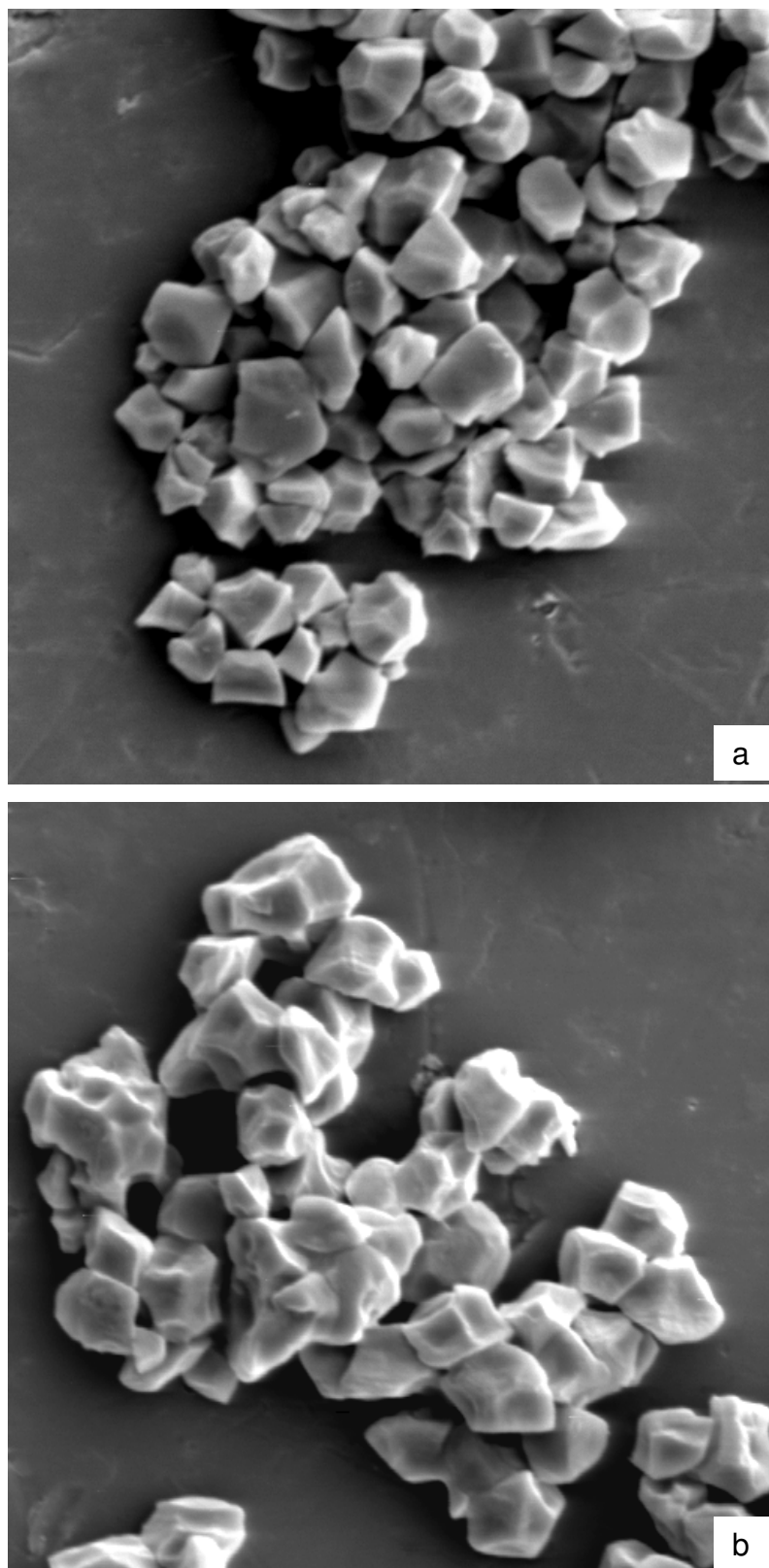


Figura 41. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C (b).

Analisando-se a Figura 39b, é possível verificar a presença de poros na superfície dos grânulos de amido de alta amilose promovida pelo *annealing*, estando de acordo com resultados encontrados por Nakazawa e Wang (2003).

O *annealing* afetou levemente a morfologia dos grânulos de amido de média e de baixa amilose (Figuras 40b e 41b) comparada aos amidos nativos (Figuras 40a e 40b), os grânulos dos amidos submetidos ao *annealing* sob 55 °C apresentaram-se mais aglomerados.

Nas Figuras 42, 43 e 44, estão apresentadas as fotomicrografias dos grânulos de amido de alta, média e de baixa amilose, respectivamente, nativos e tratados por *annealing* hidrolisados com α -amilase.

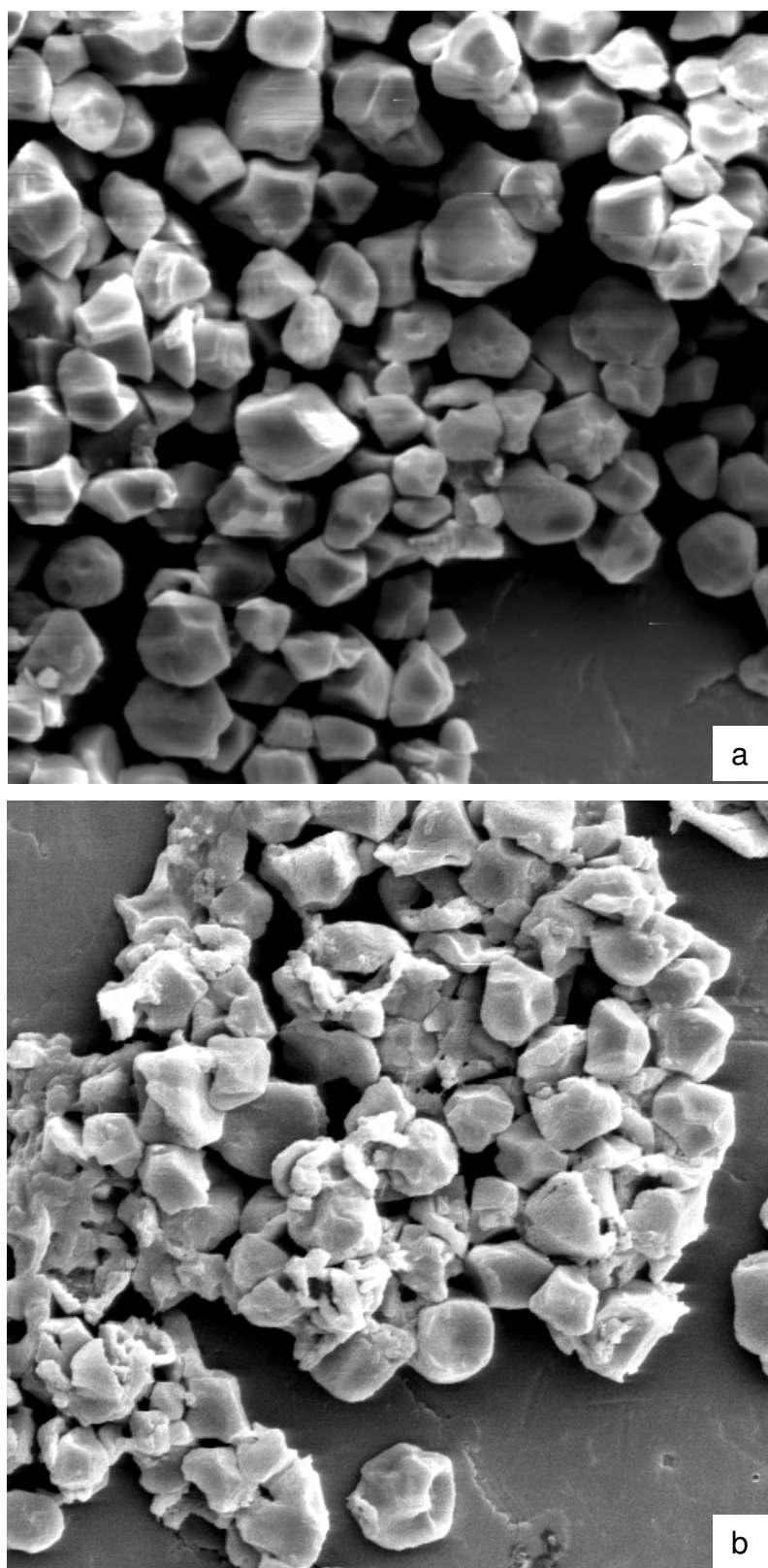


Figura 42. Grânulos de amido de arroz de alta amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C (b).

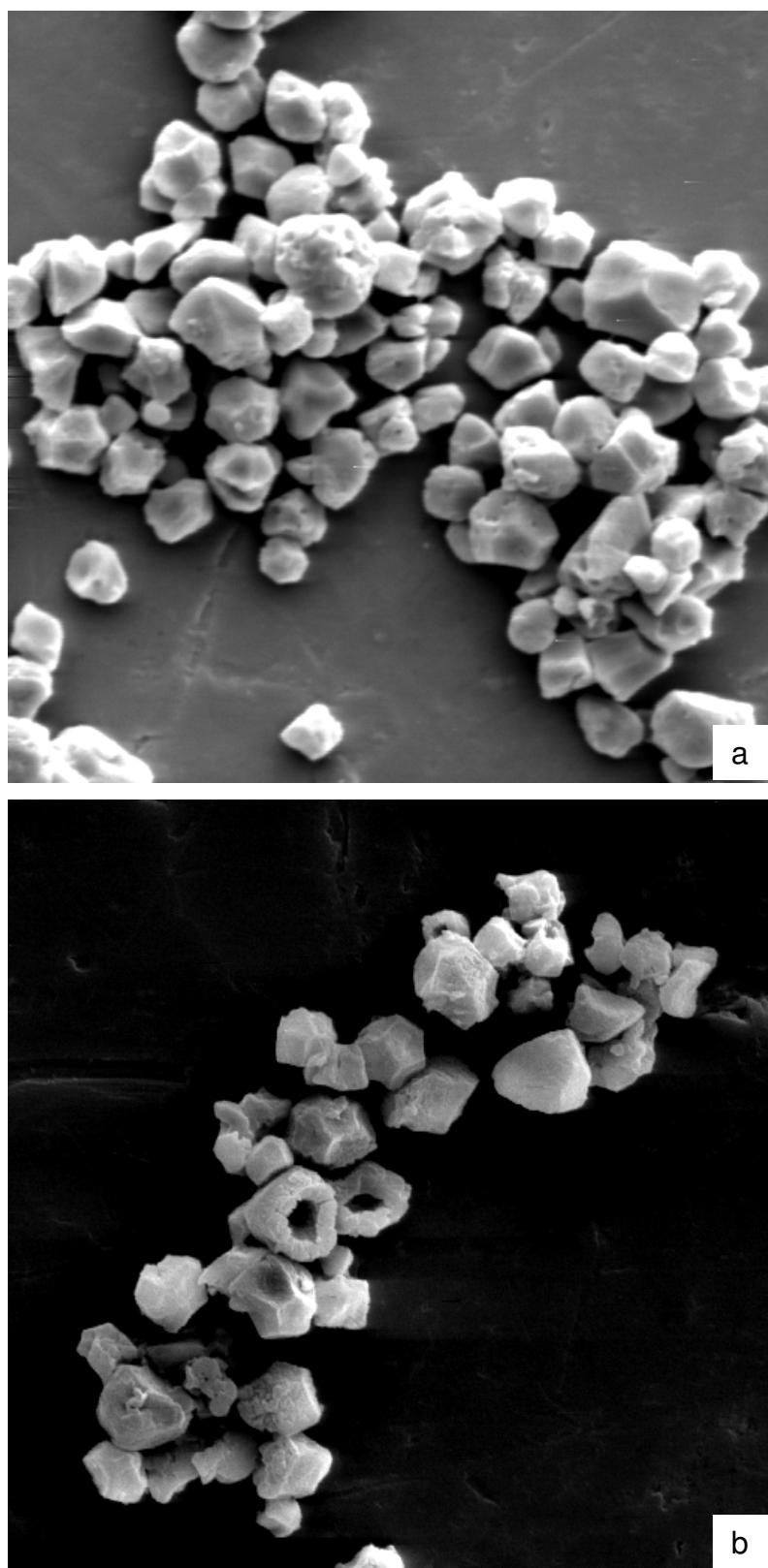


Figura 43. Grânulos de amido de arroz de média amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C(b).

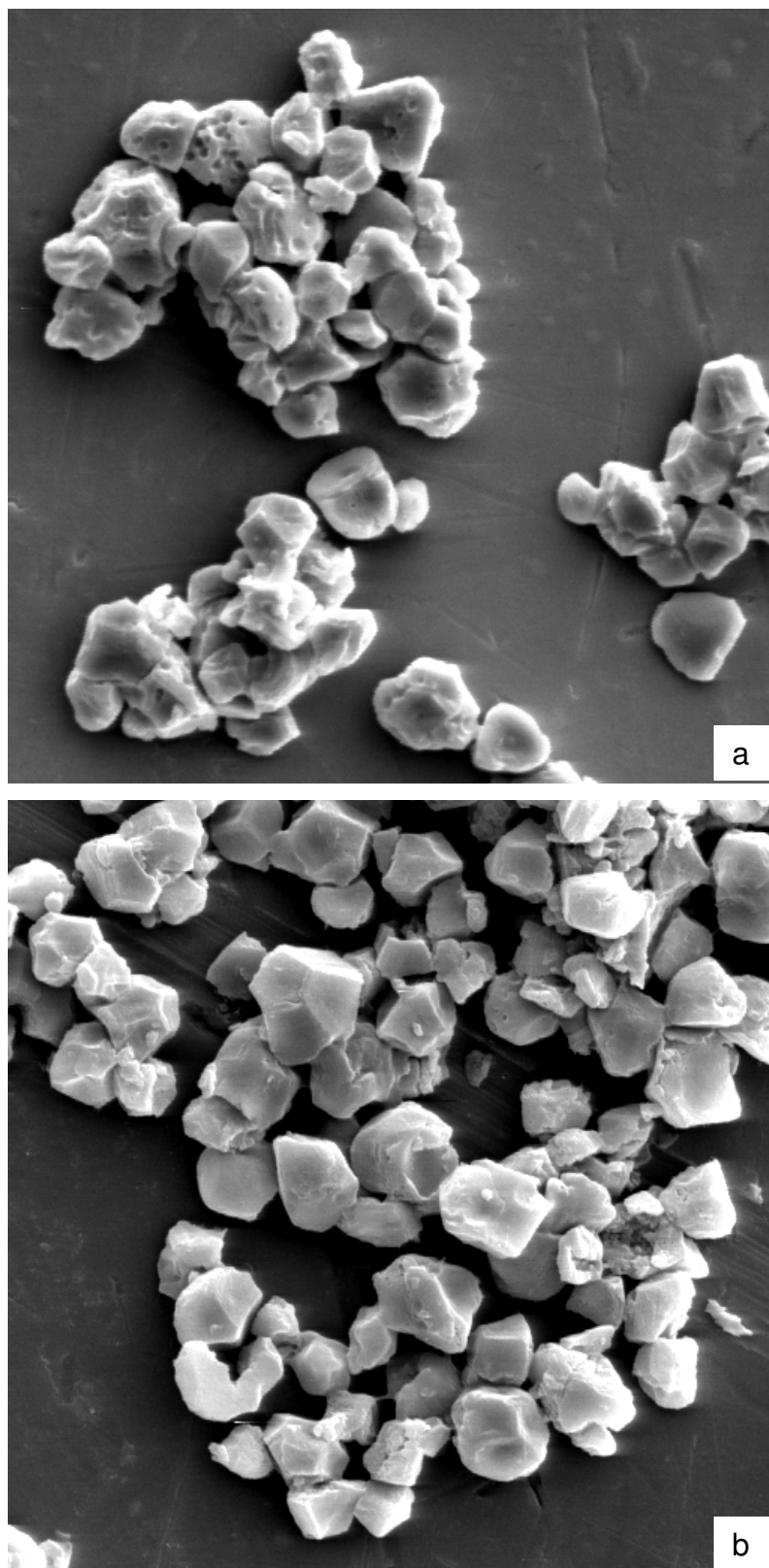


Figura 44. Grânulos de amido de arroz de baixa amilose hidrolisados com α -amilase, nativo (a) e submetido ao *annealing* sob 55°C (b).

Analisando-se as Figuras 43a e 44a, é possível verificar que os grânulos de amido de média e de baixa amilose nativos e hidrolisados com α -amilase apresentaram formação de poros, com sinais de corrosão na superfície devido à ação da α -amilase. No entanto, para os grânulos de amido de alta amilose nativo e hidrolisado (Figura 42a), não foi possível verificar a presença de poros na superfície.

O amido de alta amilose tratado por *annealing* sob 55°C e hidrolisado (Figura 42b) apresentou sinais de desintegração de parte dos grânulos, esta estrutura confirma os resultados de porcentagem de hidrólise, pois o amido submetido ao *annealing* apresentou maior hidrólise comparado ao amido nativo (Tabela 12). Segundo Serrano e Franco (2005) ao observarem amidos de mandioca hidrolisados por α -amilase em microscópio eletrônico de varredura, verificaram que os amidos submetidos a temperaturas maiores de *annealing* (55 e 60°C) foram mais afetados apresentando uma extensa exocorrosão da superfície granular, causando em alguns casos sinais de fragmentação dos grânulos.

O amido de média amilose apresentou sinais de corrosão da superfície granular e uma superfície rugosa (Figura 43b).

Os grânulos de amido de baixa amilose também apresentaram poros na superfície (Figura 44b), mas essa formação de poros foi menos intensa em comparação aos amidos de alta e de média amilose (Figuras 42b e 43b), o que está de acordo com os resultados de porcentagem de hidrólise, pois os amidos de alta e de média amilose tratados por *annealing* a 55°C apresentaram maior porcentagem de hidrólise em comparação ao amido de baixa amilose tratado por *annealing* sob 55°C (Tabela 12).

5 CONCLUSÕES

A extração alcalina de amido de arroz resulta em produto com baixos resíduos de proteínas, lipídios e minerais.

O rendimento de extração de amido de arroz aumenta com o aumento do teor de amilose.

O tratamento térmico em baixa umidade reduz o poder de inchamento e a solubilidade dos amidos de arroz.

O tratamento térmico em baixa umidade interfere mais intensamente nas propriedades viscoamilográficas do amido de alta amilose do que dos amidos de média e de baixa amilose, provocando aumento na temperatura de pasta e reduções no pico de viscosidade, na quebra, na viscosidade final e na capacidade de retrogradação.

As propriedades de textura do gel de amido de arroz são afetadas pelo teor de amilose e pelo tratamento térmico em diferentes teores de umidade. A dureza do gel aumenta com o teor de amilose. O tratamento térmico em baixa umidade promove aumento na dureza de gel dos amidos de arroz tratados com 15 e 20% de umidade e redução da flexibilidade e da coesividade do amido de baixa amilose

O tratamento térmico em baixa umidade provoca redução na capacidade de absorção de óleo do amido de alta amilose e aumento na do amido de baixa amilose, com aumento no teor de amido resistente e nos percentuais de hidrólise dos amidos que aumenta com o aumento no teor de umidade.

O *annealing* reduz o poder de inchamento e a solubilidade dos amidos de arroz.

O *annealing* aumenta a temperatura de pasta dos amidos de arroz, reduz o pico de viscosidade do amido de alta amilose, aumenta o pico de viscosidade para o amido de baixa amilose e reduz a viscosidade final de todos os amidos de arroz. Além de reduzir a retrogradação dos amidos de alta e de média amilose e aumentar este parâmetro para o amido de baixa amilose.

As propriedades de textura do gel de amido de arroz são afetadas pelo *annealing* e pelas diferentes temperaturas. O *annealing* promove aumento na dureza do gel dos amidos de alta e de média amilose e redução da dureza de gel dos amidos de baixa amilose tratados a 50 e 55 °C, aumento da flexibilidade do amido de

alta amilose tratado a 55°C, não interfere na coesividade, aumento da gomosidade do gel de alta e de média amilose e redução da gomosidade do gel de baixa amilose.

O *annealing* reduz a capacidade de absorção de óleo dos amidos de alta e de média amilose submetidos ao tratamento sob 55°C, aumenta o teor de amido resistente dos amidos de alta e de média amilose e promove aumento nos percentuais de hidrólise, aumentando com o aumento da temperatura de *annealing*.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC - American Association Cereal Chemists. **Approved methods**. 8. ed. Saint Paul, 1995.

ADEBOWALE, K. O.; LAWAL, O. S. Effect of annealing and heat moisture conditioning on the physicochemical characteristics of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranea*) starch, **Nahrung-Food**, v. 46, n. 5, p. 311-316, 2002.

ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; OLAYINKA, O. O.; LAWAL, O. S. Effect of heat-moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 9, p. 928-933, 2005.

AMATO, G. W.; CARVALHO, J. L. V.; SILVEIRA F°, S. **Arroz parboilizado: tecnologia limpa, produto nobre**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2002. 240p.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of the AOAC International**. 16. ed., Washington: AOAC, 1995. 1018p.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. **Biotechnologia Industrial: Biotechnologia na Produção de Alimentos**. v. 4, Edgard Blucher Ltda, 2001.

BAO, J.; KONG, X.; XIE, J., XU, L. Analysis of genotypic and environmental effects on rice starch. 1. Apparent amylose content, pasting viscosity, and gel texture. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 6010-6016, 2004.

BEDNAR, G. E.; PATIL, A. R.; MURRAY, S. M.; GRIESHOP, C. M.; MERCHEN, N. R.; FAMEY Jr, G. C. Starch and fiber fractions in selected foods and feed ingredients affect their small intestinal digestibility and fermentability and their large bowel

fermentability in vitro in a canine model. **Journal of Nutrition**, v.131, n.2, p.276-286, 2001.

BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Starke**, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.

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

BLANSHARD, J. M. V. **Starch granule structure and function: a physicochemical approach**. In: GALLIARD, T. Starch: properties and potential. Chichester: John Wiley and Sons, 1987. p. 16-54.

BRANDEMARTE, E., FRANCO, C. M. L., LOPES-FILHO, J. F. Physicochemical properties of maize starch obtained from intermittent milling and dynamic steeping (IMDS) under various steeping conditions. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 369-376, 2004.

BRUMOVSKY, J. O., THOMPSON, D. B. Production of boiling-stable granular resistant starch by partial acid hydrolysis and hydrothermal treatments of high-amylose maize starch. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 6, p. 680-689, 2001.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.

CARDOSO, M. B.; PUTAUX, J. L.; SAMIOS, D.; SILVEIRA, N. P. Influence of alkali concentration on the deproteinization and/of gelatinization of rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 2, p. 160-165, 2007.

CARDOSO, M. B.; SAMIOS, D.; SILVEIRA, N. P. Study of protein detection and ultrastructure of brazilian rice starch during alkaline extraction. **Starch/Stärke**, v. 58, n. 7, p. 345-352, 2006.

CEREDA, M. P. (org.). **Propriedades gerais de amido**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1), São Paulo, Fundação Cargill, 2001, v. 1. Cap. 8. 221p.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, v.3. Cap.12, p. 246-332.

CHIOU, H.; MARTIN, M.; FITZGERALD, M. Effect of purification methods on rice starch structure. **Starch/Stärke**, v. 54, n. 9, p. 415-420, 2002.

- CHOI, S. G.; KERR, W. L. Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 1, p. 1-8, 2003.
- CHUNG, H. J.; LIU Q.; HOOVER, R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 436-447, 2009.
- CHUNG, K. M.; MOON, T. W.; CHUN, L. K. Influence of annealing on gel properties of mung bean starch. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 5, p. 567-571, 2000.
- COLONNA, P., BULÉON, A., LEMARIE, F. Action of *Bacillus subtilis* α -amilase on native wheat starch. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, p. 895-904, 1988.
- COOKE, D., GIDLEY, M. J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: Origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, v. 227, n. 6, p. 103-112, 1992.
- EDUARDO, M. P. **Hidrólise enzimática de mandioca e puba para obtenção de xarope de maltose**. 2002. 54p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Piracicaba, SP, 2002.
- ELIASSON, A. C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physicochemical and functional aspects. In: ELIASSON, A. C (Ed.). **Carbohydrates in Food**, 2 ed., CRC Press, 2006. cap. 10, p. 391-469.
- EVANS, A., THOMPSON, D. B. Resistance to α -amylase digestion in four native high-amylose maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 31-37, 2004.
- FRANCO, C. M. L. **Contribuição ao estudo da estrutura do grânulo de amido de milho: tratamento térmico, hidrólise enzimática e permeação em gel**. Campinas, 1993. 137p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1993.
- FRANCO, C. M. L., CIACCO, C. F. Estrutura dos grânulos de amido de milho normal e ceroso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 3, p. 295-300, 1997.
- FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F.; TAVARES, D. Q. Effect of the heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules. **Starch/Stärke**, v. 47, n. 6, p. 223-228, 1995.
- FREI, M.; SIDDHURAJU, P.; BECKER, K. Studies on the in vitro starch digestibility and the glycemic index of six different indigenous rice cultivars from the Philippines. **Food Chemistry**, v. 83, n. 3, p. 395-402, 2003.

- GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, n. 3, p.177-191, 1997.
- GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D. J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Starke**, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.
- GOMES, A. M. M.; SILVA, C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (*polvilho azedo*). **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2005.
- GOMES, A. S.; MAGALHÃES, A. M. **Arroz Irrigado no Sul do Brasil**. Brasília: Embrapa, 2004.
- GOMES; A. M. M.; SILVA; C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S.; SASAKI, J. M.; GERMANI, R. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch ("*polvilho doce*"). **Starch/Stärke**, v. 56, n. 9, p. 419-423, 2004.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425-437, 2002.
- GUPTA, R.; GIGRAS, P.; MOHAPATRA, H.; GOSWAMI, V. K.; CHAUHAN, B. Microbial α -amylases: a biotechnological perspective. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 11, p.1559-1616, 2003.
- HELBIG, E.; ROMANO, C. M.; RADÜNZ, A. L.; RUTZ, D.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Efeitos da amilose e do processamento na formação e estabilidade do amido resistente em arroz. **Brazilian Journal of Food and Technology**, v. 10, n. 4, p. 296-301, 2007.
- HOEBLER, C.; KARINTHI, A.; CHIRON, H.; CHAMP, M.; BARRY, J. L. Bioavailability of starch in bread rich in amylose. Metabolic responses in healthy subjects and starch structure. **European Journal Clinical Nutrition**, v. 53, p. 360-366, 1999.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.
- HOOVER, R.; VASANTHAN, T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. **Journal of Food Biochemistry**, v. 17, n. 303-325, 1994.

- HORMDOK, R; NOOMHORM, A. Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 40, n. 10, p. 1723-1731, 2007.
- HUANG, D.P. Selecting an optimum starch for snack development. **Cereal Foods World**, v. 46, n. 6, p. 237-239, 2001.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 21 de janeiro de 2009.
- JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 2895-2905, 1998.
- JACOBS, H.; EERLINGEN, R. C.; CLAUWAERT, W.; DELCOUR, J. A. Influence of annealing on the pasting properties of starches from varying botanical sources. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 5, p. 480-487, 1995.
- JACOBS, H.; EERLINGEN, R. C.; DELCOUR, J. A. Factors affecting the viscoamylograph and rapid visco-analyser evaluation of the impact of annealing on starch pasting properties. **Starch/Stärke**, v. 48, n. 7/8, p. 266-270, 1996.
- JACOBS, H.; EERLINGEN, R. C.; SPAEPEN, H.; GROBET, P. J. DELCOUR, J. A. Impact of annealing on the susceptibility of wheat, potato and pea starches to hydrolysis with pancreatin. **Carbohydrate Research**, v. 305, n. 2, p. 193-207, 1998a.
- JACOBS, H.; EERLINGER, R. C.; ROUSEU, N.; COLONNA, P.; DELCOUR, J. A. Acid hydrolysis of native and annealed wheat, potato and pea starches-DSC melting features and chain lengths distribution of lintnerised starches. **Carbohydrate Research**, v. 308, n. 3-4, p. 359-371, 1998b.
- JAILLAIS, B.; OTTENHOF, M. A.; FARHAT, I. A.; RUTLEDGE, D. N. Outer-product analysis (OPA) using PLS regression to study the retrogradation of starch, **Vibrational Spectroscopy**, v. 40, n. 1, p. 10-19, 2006.
- JANE, J.; CHEN, Y. Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 629-637, 1999.
- JAYAKODY, L.; HOOVER, R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - A review, **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 691-703, 2008.

- JI, I.; SEETHARAMAN, K.; WHITE, P. J. Optimizing a small-scale corn starch extraction method for use in laboratory. **Cereal Chemistry**, v. 1, n. 81, p. 55-58, 2004.
- JULIANO, B. O. Grain structure, composition and consumers' criteria for quality. In: JULIANO, B. O. **Rice in human nutrition**. Rome: FAO, 1993. Cap. 3. 162 p.
- JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, 1985. Cap.2, p.17-57.
- KALVIAINEN, N.; ROININEN, K.; TUORILA, H. Sensory characterization of texture and flavor of high viscosity gels made with different thickeners. **Journal of Texture Studies**, v. 31, n. 4, p. 407-420, 2000.
- KARLSSON, M. E.; ELIASSON, A. C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 36, n. 8, p. 735-741, 2003.
- KENNEDY, G.; BURLINGAME, B. Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resources perspective. **Food Chemistry**, v.80, n.4, p. 589-596, 2003.
- KISELEVA, V. I.; GENKINA, N. K.; TESTER, R.; WASSERMAN, L. A.; POPOV, A.A.; YURYEV, V. P. Annealing of normal, low and high amylose starches extracted from barley cultivars grown under different environmental conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 157-168, 2004.
- KITAHARA, K.; COPELAND, L. A simple method for fractionating debranched starch using a solid reversed-phase cartridge. **Journal of Cereal Science**, v.39, n. 1, p.91-98, 2004.
- KNUTSON, C. A. Annealing of maize starches at elevated temperatures. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 4, p. 376-384, 1990.
- KRIEGER, K.M.; DUVICK, S.A.; POLLAK, L. M.; WHITE, P.J. Thermal properties of corn starch extracted with different blending methods: microblender and homogenizer. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 553-555, 1997.
- KURAHASHI, Y.; HIZUKURI, S. Modification of maize starch and wheat flour by heat moisture treatment. **Cereal Foods World**, v. 43, p. 556-557, 1998.
- KUTOS, T.; GOLOB, T.; KAC, M.; PLESTENJAK, A. Dietary fiber content of dry and processed beans. **Food Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 231-235, 2003.

KWEON, M.; HAYNES, A.; SLADE, L.; LEVINE, H. The effect of heat moisture treatments no enzyme digestibility of corn starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, n. 1-2, p. 571-586, 2000.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. 2006. 81p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2006.

LAN, H.; HOOVER, R.; JAYAKODY, L.; LIU, Q.; DONNER, E.; BAGA, M.; ASARE, E.K.; HUCL, P.; CHIBBAR, R.N. Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. **Food Chemistry**, v. 111, n. 3, p. 663-675, 2008.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

LEE, Y. E.; OSMAN, E. M. Correlation of morphological changes of rice starch granules with rheological properties during heating in excess water. **Journal of Korean Agricultural Chemical Society**. v. 34, v. 4, p. 379-385, 1991.

LELIÉVRE, J.; LIU, H. A review of thermal analysis studies of starch gelatinization. **Thermochimica Acta**, v. 246, n. 2, p. 309-315, 1994.

LI, J.H., VASANTHAN, T., HOOVER, R., ROSSNAGEL, B.G. Starch from hull-less barley: V. *In vitro* susceptibility of waxy, normal, and high amylose starches towards hydrolysis by alpha-amylases and amyloglucosidase. **Food Chemistry**, v. 84, n. 4, p. 621-632, 2004.

LII, C. Y.; SHAO, Y. Y.; TSENG, K. H. Gelatin mechanism and rheological properties of rice starch. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 4, p. 393-400, 1995.

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.

LIN, J. H., WANG, S. W.; CHANG, Y. H. Effect of molecular size on gelatinization thermal properties before and after annealing of rice starch with different amylose contents. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 1, p. 156-163, 2008.

LIN, M.J.Y.; HUMBERT, E.S.; SOSULSKI, F.W. Certain functional properties of sunflower meal products. **Journal of Food Science**, v. 39, n. 1, p. 368-70, 1974.

- LIU, H.; CORKE, H.; RAMSDEN, L. The effect of autoclaving on the acetylation of ae, wx and normal maize starches. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 10, p. 353-360, 2000.
- LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005. cap. 8, p. 357-406.
- LORENZ, K.; KULP, J. Cereal and root starch modification by heat-moisture treatment. Physico-chemical properties. **Starch/Stärke**, v. 34, n. 2, p. 50-54, 1982.
- LSBU – London South Bank University. **Starch: An explanation of the origin, structure and properties of amylose and amylopectin**. Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>. Acesso em 27 de janeiro de 2009.
- 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.
- MAACHE-REZZOUG, Z.; ZARGUILI, I.; LOISEL, C.; QUEVEAU, D.; BULÉON, A. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 802-812, 2008.
- MAIA, L. H.; WANG, S. H.; FERNANDES, M. S.; CABRAL, L. C. Características químicas dos mingaus desidratados de arroz e soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 416-423, 2000.
- MARTINEZ, C. Y.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. Guía del estudio. Cali: CIAT. 1989. 75 p.
- MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioca salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 112p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2006.
- MOORTHY, N. S. Physical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Stärke**, v. 54, n. 12, p. 559-592, 2002.
- MORRISON, W.R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. **Cereal Food World**, v. 40, n. 6, p. 437-446, 1995.
- MUA, J. P.; JACKSON, D. S. Relationships between functional attributes and molecular structures of amylose and amylopectin fractions of corn starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 10, p. 3848-3854, 1997.

- NABESHIMA, H. A.; EL-DASH, A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim do CEPPA**, v. 22, n. 1, p. 107-120, 2004.
- NAKAZAWA, Y.; WANG, Y. J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n.3, p. 327-335, 2004.
- NAKAZAWA, Y.; WANG, Y.J. Acid hydrolysis of native and annealed starches and branch-structure of their Naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 24, p. 2871-2882, 2003.
- NAVES, M. M. V. Características químicas e nutricionais do arroz. **Boletim do CEPPA**, v. 25, n. 1, p. 51-60, 2007.
- NELSON, N.A. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. **Journal of Biological Chemistry**, v. 153, n. 2, p. 375-380, 1944.
- O'BRIEN, S.; WANG, Y. J. Susceptibility of annealed starches to hydrolysis by α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 597-607, 2008.
- OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 2, p. 225-230, 2008.
- PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.
- PEREIRA, J. A.; RANGEL, P. H. N. Produtividade e qualidade de grãos de arroz irrigado no Piauí. **Ciência Agrotecnologia**, v. 25, n. 3, p. 569-575, 2001.
- PLANCHOT, V.; COLLONA, P.; GALLANT, D.J.; BOUCHET, B. Extensive degradation of native starch granules by α -amilase from *Aspergillus fumigatus*. **Journal of Cereal Science**, v.21, n. 2, p.163-171, 1995.
- PLUMMER, D.T. **An introduction to practical biochemistry**. London: Mc Graw Hill, 1971. 369p.
- POMERANZ, Y. Research and development regarding enzyme resistant starch (RS) in the USA: a review. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, n. Sppl 2, p. S63 S68, 1992.
- PUCHONGKAVARIN, H.; VARAVINIT, S.; BERGTHALLER, W. Comparative study of pilot scale rice starch production by an alkaline and an enzymatic process. **Starch/Stärke**. v. 57, n. 3-4, p. 134 - 144, 2005.

- QI, X.; TESTER, R.F.; SNAPE, C.E.; ANSELL, R. The effect of annealing on structure and gelatinization of maize starches with amylose dosage series. **Progress in Food Biopolymer Research**, v. 1, n. 1, p. 1-27, 2005.
- RENDLEMAN, J.A. Hydrolytic action of α -amylase on high amylose starch of low molecular mass. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 31, n. 3, p. 171-178, 2000.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher. Instituto de Mauá de Tecnologia, 2004, 183p.
- RILEY, C.K., WHEATLEY, A.O., HASSAN, I., AHMAD, M.H., MORRISON, E.Y.S.A., ASEMOTA, H.N. *In vitro* digestibility of raw starches extracted from five yam (*Dioscorea* spp.) species grown in Jamaica. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 2, p. 69-73, 2004.
- SAGUM, R.; ARCOT, J. Effect of processing methods on the starch, nonstarch polysaccharides and *in vitro* starch and protein digestibility three varieties of rice with varying levels of amylose. **Food Chemistry**, v. 70, n. 1, p. 107-111, 2000.
- SAMBUCETTI, M. E.; ZULETA, A. Resistant starch in dietary fiber values measured by the AOAC method in different cereals. **Cereal Chemistry**, v.73, n.6, p.759-761, 1996.
- SANDHU, K.S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1499-1507, 2007.
- SASAKI, T.; MATSUKI, J. Effect of wheat starch structure on swelling power. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 525-529, 1998.
- SERRANO, P. O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica ("Annealing") e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of Food and Technology**, v. 8, n. 3, p. 220-232, 2005.
- SGARBIERI, V. C. Fontes de proteínas na alimentação. In: SGARBIERI, V.C. **Proteínas em alimentos protéicos**. cap. 2, São Paulo: Varela, 1996, p.139-257.
- SHAMAI, K.; BIANCO-PELED, H.; SHIMONI, E. Polymorphism of resistant starch type III. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 3, p. 363-369, 2003.
- SHIH, F. F.; CHAMPAGNE, E. T.; DAIGLE, K.; ZARINS, Z. Use of enzymes in the processing of protein products from rice bran and rice flour. **Nahrung-Food**, v. 43, n.1, p.14-18, 1999.

- SHIH, F.F.; DAIGLE, K.W. Preparation and characterization of rice protein isolates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 8, p. 885-889, 2000.
- SINGH, N.; KAUR, L.; SANDHU, K.S.; KAUR, J.; NISHINARI, K. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches, **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 532-542, 2006.
- SODHI, N.S.; SINGH, N. Morphological, thermal and rheological properties of starches separated from rice cultivars grown in India. **Food Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 99-108, 2003.
- SOMOGYI, M. A new reagent for the determination of sugars. **Journal of Biological Chemistry**, v.160, n. 1, p.61-68, 1945.
- STORCK, C. R.; SILVA, L. P.; FAGUNDES, C. A. A. Categorizing rice cultivars based on differences in chemical composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, n. 4, p. 333-341, 2005.
- STUTE, R. Hydrothermal modification of starches. The differences between annealing and heat–moisture treatment. **Starch/Stärke**, v. 44, n. 6, p. 205-214, 1992.
- SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Hidrólise do Amido. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. v. 3, cap. 15, p. 379-448, 2003.
- TECHAWIPHARAT, J.; SUPHANTHARIKA, M.; BEMILLER, J.N. Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 417-426, 2008.
- TESTER, R. F.; DEBON, S. J. J. Annealing of starch – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2000.
- TESTER, R. F.; DEBON, S. J. J.; KARKALAS, J. Annealing of wheat starch. **Journal of Cereal Science**, v. 28, n. 3, p. 259-272, 1998.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J. Swelling and gelatinization of oat starches. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 271-273, 1996.
- TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 551-557, 1990.
- TESTER, R.F.; DEBON, S.J.J.; SOMMERVILLE, M.D. Annealing of maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 3, p. 287-299, 2000.
- TESTER, R.F.; QI, X.; KARKALAS, J. Hydrolysis of native starches with amylases. **Animal Feed Science and Technology**, v. 130, n. 1-2, p. 39-54, 2006.

- THOMAS, D.J., ATWELL, W.A. **Starches: practical guides for the food industry**. Minnesota: Eagan Press Handbook Series, 1999. 94p.
- TSAI, M.L.; LI, C.F.; LII, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 6, p. 750-757, 1997.
- VAN DER MAAREL, M.J.E.C.; VAN DER VEEN, B.; UITDEHAAG, J.C.M.; LEEMHUIS, H.; DIJKHUIZEN, L. Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family. **Journal of Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 137-155, 2002.
- VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 3, p. 245-266, 2004.
- VARAVINIT, S.; SHOBSNGOB, S.; VARANYANOND, W.; CHINACHOTI, P.; NAIVIKUL, O. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation and pasting properties of flours from different cultivars of Thai rice, **Starch/Stärke**, v. 55, n. 9, p. 410-415, 2003.
- VIEIRA, C.R.; LOPES JR., C.O.; RAMOS, C.S.; CAPOBIANGO, M.; SILVESTRE, M.P.C. Extração enzimática das proteínas da farinha de arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 599-606, 2008.
- VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*Zingiber officinale*)**. 2004. 103p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.
- WADUGE, R. N.; HOOVER, R.; VASANTHAN, T.; GAO, J.; LI, J. Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content. **Food Research International**, v. 39, n. 1, p. 59-77, 2006.
- WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p.1184-1192, 2008.
- WALTER, M.; SILVA, L. P.; PERDOMO, D. Amido disponível e resistente em alimentos: adaptação do método da AOAC 996.11. **Alimentos e Nutrição**, v.16, p.39-43, 2005.

- WANG, L.; WANG, Y. J. Comparison of Protease Digestion at Neutral pH with Alkaline Steeping Method for Rice Starch Isolation. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 6, p. 690-692, 2001.
- WANG, L.; WANG, Y. J. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 291 - 296, 2004.
- WANG, W.I.; POWEL, A.D.; OATES, C.G. Effects of annealing on the hydrolysis of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 2-3, p. 195-202, 1997.
- WATCHARATEWINKUL, Y.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; UTTAPAP, D. Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics, **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 505-511, 2009.
- WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Carbohidratos In: FENNEMA O.R. **Química de los Alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1993, p. 81-156.
- YOU, S.; STEVENSON, S. G.; IZYDORCZYK, M. S.; PRESTON, K. R. Separation and characterization of barley starch polymers by a flow field-flow fractionation technique in combination with multiangle light scattering and differential refractive index detection. **Cereal Chemistry**, v.79, n.5, p. 624-630, 2002.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, n. 2, p. 179-184, 2001.
- YUE, P.; WARING, S. Resistant starch in food applications. **Cereal Food World**, v.43, n.9, p. 690-695, 1998.
- ZHANG, T.; OATES, C.G. Relationship between α -amylase degradation and physico-chemical properties of sweet potato starches, **Food Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 157-163, 1999.
- ZHONG, F.; LI, Y.; IBANZ, A.M.; OH, M.H.; MCKENZIE, K.S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 2, p. 406-414, 2009.
- ZHONG, Z; SUN, S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 453-459, 2005.
- ZHOU, Z.; BLANCHARD, C.; HELLIWELL, S.; ROBARDS, K. Fatty acid composition of three rice varieties following storage. **Journal of Cereal Science**, v.37, n. 3, p. 327-335, 2003.

ZOBEL, H.F. Starch crystal transformations and their industrial importance, **Starch/Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1-7, 1988.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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