

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
JULISSE OKER SAVI

ACOMPANHAMENTO DO AMADURECIMENTO E ANÁLISE DO GRÃO DE ARROZ
POR RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

FLORIANÓPOLIS

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ACOMPANHAMENTO DO AMADURECIMENTO E ANÁLISE DO GRÃO DE ARROZ
POR RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

Trabalho apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenadora de Estágio: Prof^a. Dra. Inês Maria Costa Brighente

Orientador: Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro

JULISSE OKER SAVI

Florianópolis, Junho de 2009.

*Para as pessoas que acreditaram em mim
no momento em que eu mais estava
desacreditada... Marisa, Valdecir, Fernando e
Juliana... Dedico este trabalho a vocês...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre iluminou a minha vida e é a luz que me guia.

A meus pais, Valdecir e Marisa, a quem devo tudo que sou, e as minhas irmãs, Jaqueline e Juliana, pelo incentivo e pela força que me fizeram chegar até aqui.

A meu futuro esposo, Fernando, pela compreensão, carinho, amor, dedicação e paciência.

Ao meu Orientador Miguel Caro pelo estímulo e atenção que me concedeu durante o curso.

A família Amorim da Silva, por me incentivar a seguir minha caminhada.

Ao engenheiro agrônomo Rogério Topanotti, (in memorian), por toda a ajuda prestada, mas que partiu antes de ver este trabalho concluído.

Ao engenho de arroz Urbano, na pessoa de Janine Franzner, pelas amostras fornecidas.

Ao engenho de arroz Panelaço, na pessoa de Alexsandro Ordenger, pela aula de arroz e processamento.

Ao engenho de arroz Pelegrini e aos engenhos artesanais, pelas amostras fornecidas.

E a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para que eu chegasse até aqui...

“Do rio que tudo arrasta, diz-se que é violento. Mas ninguém chama violentas às margens que o comprimem.”

Bertolt Brecht

RESUMO

O arroz é um dos principais cereais cultivados no mundo e a região sul do Brasil se destaca nacionalmente em sua produção. Diante deste contexto e sendo o arroz um dos alimentos mais consumidos pela população mundial, o presente trabalho teve o objetivo de acompanhar o perfil químico por RMN dos grãos de arroz desde a floração até o amadurecimento. Também foi feito um estudo comparativo de três tipos de arroz: arroz *in natura*, arroz branco e parboilizado, com a finalidade de verificar a influência do beneficiamento do grão.

As amostras de grãos comerciais inteiras foram extraídas em diversos solventes orgânicos (CDCl_3 , CD_3CN , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_3OD e $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) visando os melhores resultados nos espectros para as análises posteriores das partes do grão e do acompanhamento semanal do arroz, as quais foram submetidas a extração com solventes orgânicos e após a evaporação destes o extrato resultante foi dissolvido em solventes deuterados. Devido a complexidade dos espectros de RMN ^1H destes extratos, o estudo foi realizado por RMN ^{13}C , usando técnicas de RMN 2D (COSY, HSQC) como ferramentas auxiliares na identificação dos compostos.

No acompanhamento semanal, os lipídios se fizeram presentes durante todo o processo e os aminoácidos se apresentaram em quantidades variáveis. Para o estudo comparativo, o arroz branco apresentou sinais mais intensos para aminoácidos e lipídios, enquanto que o arroz parboilizado apresentou em seus espectros sinais elevados na região do amido, sendo que este, em seu farelo quase não é apresentado, devido aos processos de gelatinização aos quais são submetidos na parboilização.

Palavras-chave: arroz, RMN ^{13}C , perfil químico, beneficiamento.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Diagrama de um espectrômetro de RMN.....	4
FIGURA 2: Espectroscopia de ^1H RMN de estado sólido apresentando variações de concentração de alanina em mangas, com tempos de amadurecimento de 3 (a), 9 (b), 15 (c) e 19 dias(d).....	6
FIGURA 3: Divisão comum do grão de arroz.....	7
FIGURA 4: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).....	9
FIGURA 5: Estrutura geral de um aminoácido em sua forma dipolar iônica.....	10
FIGURA 6: Ácido graxo saturado.....	12
FIGURA 7: Ácido graxo insaturado.....	12
FIGURA 8: Espectro de RMN 2D – COSY – para determinação de ácidos graxos e aminoácidos no grão de arroz.....	16
FIGURA 9: Espectros obtidos para o arroz: (a) RMN ^{13}C , (b) RMN ^1H	17
FIGURA 10: Espectros referente acompanhamento semanal do desenvolvimento do grão de arroz e a análise comparativa do grão de arroz.....	19
FIGURA 11: Estrutura do Ácido Palmítico.....	22
FIGURA 12: Estrutura do Ácido Oléico.....	22
FIGURA 13: Estrutura do Ácido Linoléico.....	23

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Componentes encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g.....	8
TABELA 2: Aminoácidos encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g.....	11
TABELA 3: Lipídios encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g.....	12

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MHz – Mega Hertz

¹H – Próton (hidrogênio simples)

¹³C – Carbono-13

RF – Radiofrequência

FT NMR – espectrômetro com Transformada de Fourier

FT – Transformada de Fourier

FID – Sinal de decaimento livre de indução

NOE – Efeito Overhauser nuclear

δ- Deslocamento Químico (ppm)

2D – Duas dimensões

DEPT – “Distortionless Enhancement by Polarization by transfer”

COSY – Espectroscopia correlacionada (homo e heteronuclear)

TOCSY – “Total correlation spectroscopy”

DOSY – “Diffusion-Ordered Spectroscopy”

MAS – “Magic Angle Spinning” (RMN Estado Sólido)

ROESY – “Rotating-frame Overhauser Spectroscopy”

HSQC – “Heteronuclear Single Quantum Coherence”

I – Número de Spin

ppm – Partes por milhão

TMS – Tetrametil-silano

TMSP - Ácido tri-metil-silil-propionico

°C –Graus Celsius

LB – Parâmetro exponencial para FID

D1 – Intervalo entre os pulsos

T₁ - Tempo de relaxação

C-α - Carbono alfa

R – Radical substituinte do aminoácido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	2
2.1.1 <i>Espectrômetro de RMN</i>	3
2.1.2 <i>Deslocamento químico (δ[ppm])</i>	4
2.1.3 <i>Utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear na análise de alimentos</i>	5
2.2 O ARROZ.....	6
2.2.1 <i>Estrutura do grão de arroz</i>	7
2.2.2 <i>Composição química do arroz</i>	7
2.2.3 <i>Processamento do arroz para a comercialização</i>	13
3 OBJETIVOS	14
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS (METODOLOGIA)	14
4.1 AMOSTRAS.....	14
4.1.1 <i>Procedência das amostras de arroz</i>	14
4.1.2 <i>Escolha do solvente para análise do grão de arroz</i>	14
4.1.3 <i>Análise de RMN das diferentes partes do arroz</i>	15
4.1.4 <i>Amostras analisadas para o acompanhamento do crescimento do grão de arroz</i>	15
4.2 ESPECTROS DE RMN	15
4.2.1 <i>Espectros de RMN 1H</i>	15
4.2.2 <i>Espectros de RMN ^{13}C/DEPT</i>	15
4.2.3 <i>Espectros de RMN 2D: COSY e HSQC</i>	15
4.2.4 <i>Escolha dos espectros para as análises</i>	16
5 RESULTADOS E DISCUSSAO.....	17
5.1 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ARROZ EM DIFERENTES SOLVENTES.....	17
5.2.1 <i>Análise de carboidratos</i>	20
5.2.2 <i>Análise de ácidos graxos apresentados em maiores proporções no arroz</i>	21
5.2.3 <i>Análise de Aminoácidos</i>	23
5.2.4 <i>Análises de Vitaminas e minerais presentes no arroz</i>	26
6 CONCLUSÕES	26
7 REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O arroz é uma das culturas agrícolas mais importantes no mundo por ser a principal fonte nutricional para mais da metade da população. No Brasil, representa cerca de 15 a 20 por cento do total de grãos. A produção de arroz no Brasil é originária, principalmente, de lavouras irrigadas do Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC), que contribuem com cerca de 60% da produção nacional. Em 2008, o Brasil produziu em torno de 12,1 milhões de toneladas de arroz.¹ Nosso estado é responsável por aproximadamente 10% da produção nacional, com uma produção superior a 1.100.000 toneladas.²

Do ponto de vista nutricional, o arroz beneficiado caracteriza-se por quase 80% de seu peso constituído de amido, com um teor de lipídios em torno de 0,6% e de proteínas entre 6,5 e 7,1%. A fibra alimentar total soma aproximadamente 1,3% e o teor de água situa-se por volta de 12,6%.³ Apesar de não ser uma boa fonte de nutrientes inorgânicos, consumido diariamente o arroz pode contribuir significativamente na ingestão diária recomendada⁴ destes.

Os teores de nutrientes em alimentos variam conforme fatores inerentes (idade, maturidade, espécies, variedades e cultivo), ambientais (clima, tipo de solo, quantidade de chuva e estação do ano) e de processamento (tempo de armazenagem, métodos de preparação e preservação)⁵ e por isso, as frações do grão de arroz possuem diferentes quantidades de nutrientes distribuídas. As camadas externas apresentam maiores concentrações de proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas, enquanto o centro é rico em amido.⁶

Por Santa Catarina se destacar na produção nacional destes grãos e pela ausência de trabalhos que investigam o desenvolvimento do perfil químico do arroz, surgiu o interesse de analisá-los através da técnica de RMN ¹H e ¹³C à medida que o arroz se desenvolvia na plantação. Também surgiu o interesse em analisar amostras comercializadas, de arroz branco e parboilizado, e alguns componentes de suas etapas, como o farelo e a casca, para ver a influência dos processos de parboilização e do polimento em relação à composição química do grão consumido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi observado experimentalmente, pela primeira vez, em 1946, por F. Bloch e E. Purcell. A RMN é observada quando se incide ondas de rádio-freqüência em uma amostra que tem isótopos com

spin nuclear maior que zero (por exemplo, hidrogênio simples (^1H), carbono-13 (^{13}C) na presença de um campo magnético.⁷

A partir da década de 50, descobriu-se que o deslocamento químico (δ) - sinal da RMN que reflete o ambiente químico em que o núcleo se encontra em uma molécula - contribui para que esta se tornasse uma das mais poderosas técnicas de espectroscopia, permitindo um grande avanço na área de determinação estrutural de moléculas pequenas e/ou de média massa molecular.⁷

Até o final da década de 60, a RMN era restrita praticamente às análises baseadas no ^1H , devido à baixa sensibilidade da técnica. Esse problema foi superado com a introdução da técnica de pulsos e o uso da transformada de Fourier (RMN FT), iniciado por Ernst e Andrew, em 1966. Este estudo também permitiu a Ernst o desenvolvimento das técnicas de RMN multidimensional, no qual, além de se obter um aumento da resolução espectral, foram otimizadas as medidas de vários parâmetros de RMN, como o efeito Overhauser nuclear (NOE) e o acoplamento spin-spin.⁷

Para Skoog (2002), a espectroscopia de RMN é a técnica mais poderosa para a investigação em nível molecular, a partir da qual são obtidas informações estruturais e dinâmicas para qualquer estado da matéria.⁸ Essa técnica ocupa um lugar de destaque no campo da análise qualitativa e quantitativa, desde componentes em produtos alimentares a fluidos biológicos e metabólitos em tecidos e órgãos de seres vivos intactos, de um modo não invasivo e não destrutivo, através de diferentes abordagens experimentais – COSY, TOCSY, DOSY, MAS e ROESY, por exemplo - em sistemas líquidos e sólidos.^{9, 10, 11.}

A espectroscopia de RMN está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de aproximadamente 4 a 900 MHz. O que diferencia a RMN de outras técnicas, como o ultravioleta, visível e infravermelho, é que em vez de elétrons externos participarem do processo de absorção, quem participa destes processos são os núcleos dos átomos.⁸

2.1.1 Espectrômetro de RMN

A RMN é um fenômeno que pode ser observado em núcleos com números quânticos de spin, I diferente de 0 (número ímpar de prótons e/ou nêutrons).¹² A interação entre estes núcleos e energia de radiofrequência sob o efeito de um campo magnético aplicado resulta em espectros cuja análise fornece informações sobre a estrutura das moléculas.

A Figura 1 apresenta um diagrama de um espectrômetro de RMN com imã supercondutor. A amostra é colocada dentro de uma sonda de RMN que está localizada no

centro de uma bobina supercondutora, resfriada por hélio líquido. Os sinais de RMN são captados e processados em um computador central, ligado ao aparelho.

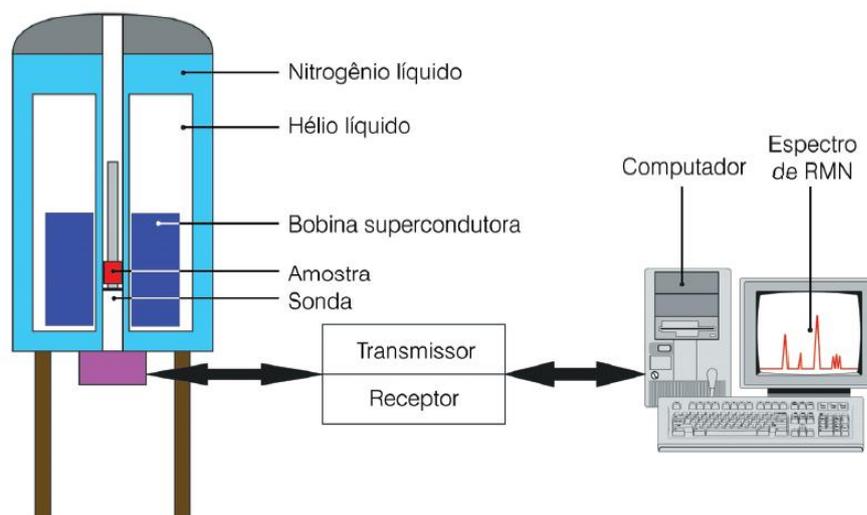


Figura 1: Diagrama de um espectrômetro de RMN.⁷

2.1.2 Deslocamento químico (δ [ppm])

Cada núcleo é envolvido por uma nuvem de elétrons em movimento constante que gera um campo magnético local que blinda o referido núcleo em relação à influência de um campo magnético aplicado (externo).¹³ Como resultante deste fenômeno, cada núcleo dentro da molécula tem um deslocamento químico diferente que reflete a vizinhança na qual se encontra, possibilitando, desta maneira, estabelecer relações estruturais da amostra.

Cada sinal de RMN é caracterizado por um valor de deslocamento químico (δ) que é resultante do somatório do efeito do campo magnético aplicado e do local representada pela equação abaixo:

$$\delta = [(v - v^0) / v^0] \times 10^6,$$

onde v é a frequência de ressonância do centro do grupo de linhas e v^0 é a frequência de ressonância de um padrão.¹⁴

O tetrametilsilano (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, é utilizado como padrão atribuindo o valor de 0 ppm para hidrogênio, carbono e silício e é utilizado em solventes em que ele é solúvel (em água usa-se sais de ácido tri-metil-silil-propíonico – TMSP). A maioria dos núcleos de compostos orgânicos apresenta uma blindagem menor que a do TMS, com seus sinais aparecendo a esquerda do mesmo. Quanto menor a blindagem, maior será o valor do deslocamento químico apresentado por estes núcleos.

As intensidades dos sinais dependem do tempo de relaxação de cada núcleo (tempo necessário para a volta ao estado de equilíbrio após a absorção do pulso de radiofrequência).

Sendo este tempo relativamente curto para núcleos de hidrogênio (1 a 3s), a intensidade dos seus sinais pode ser relacionada com a concentração, sendo, portanto, espectros de hidrogênio integráveis. Para outros núcleos, por exemplo, ^{13}C , o processo de relaxação é mais lento, o que leva a espectros de rotina não integráveis.

2.1.3 Utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear na análise de alimentos

Para o controle de qualidade em indústrias e em agências de regulamentação, estão sendo requeridos procedimentos analíticos mais potentes e mais limpos, destacando-se então, a espectroscopia de RMN.^{15,16}

A RMN de alta resolução pode contribuir significativamente para a determinação da autenticidade quanto à origem geográfica e/ou biossintética de alimentos, através das medidas do conteúdo isotópico, em abundância natural, para sítios moleculares específicos e obtenção sobre os aspectos físico-químicos dos alimentos. Seu uso vai desde a caracterização de compostos de pequeno peso molecular, até a elucidação de estruturas e conformações de moléculas altamente complexas como proteínas e peptídeos, sendo esta, uma ferramenta capaz de fornecer informações tanto em escala macroscópica, quanto em escala microscópica para os alimentos. Estes são caracterizados como misturas complexas, que em sua constituição apresentam grande variedade de compostos como proteínas, carboidratos, ácidos orgânicos, ésteres, álcoois, ácidos graxos, água, etc.¹⁶

O estudo pioneiro da aplicação desta técnica iniciou-se na década de 80, tendo como objetivo determinar a composição dos alimentos em análises de leite e sucos de frutas. Este trabalho foi desenvolvido por Eads e Bryant, analisando leite, suco de laranja e suco de maçã. Após eliminar os problemas de sobreposição de sinais na região de 4,7 ppm, possibilitou-se a identificação de lactose (3,2 a 5,0 ppm) e de hidrogênios alifáticos das moléculas de gordura (0,5 a 2,0 ppm) em amostras de leite de vaca.¹⁷ Entre outros alimentos, podemos destacar o estudos realizados com grãos de café^{18,19,20}, com diferentes tipos de chá²¹ e óleos^{22,23,24}.

O uso de espectrômetros de alto campo magnético no controle de qualidade e na determinação da origem de alimentos líquidos como suco de frutas e vinagre, possibilitou a obtenção de espectros de alta resolução, revelando informações sobre um grande número de compostos ($>10^3$).^{16, 25} Estudos de diferentes sucos através de espectroscopia de RMN de ^1H associada à quimiometria, possibilitam a identificação da adulteração em sucos.

A espectroscopia de RMN de estado sólido foi aplicada com sucesso para acompanhar o amadurecimento da manga através do monitoramento de marcadores químicos nela encontrados, os quais apresentaram aumento ou diminuição de concentração durante o ciclo

evolutivo e bioquímico dessa fruta.^{16, 26} A figura 2 apresenta o espectro de RMN ^1H para o acompanhamento semanal do desenvolvimento da manga.

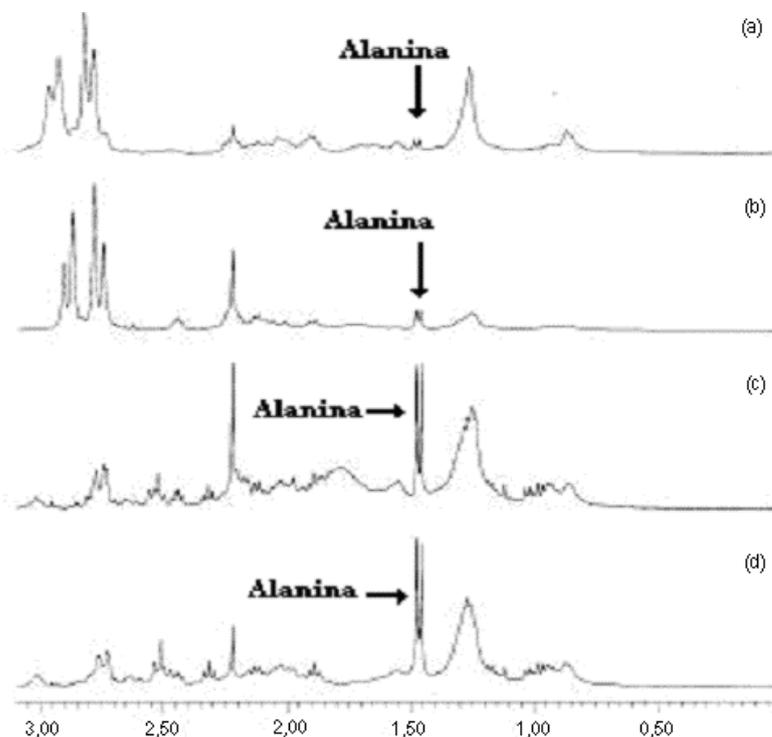


Figura 2: Espectroscopia de ^1H RMN de estado sólido apresentando variações de concentração de alanina em mangas, com tempos de amadurecimento de 3 (a), 9 (b), 15 (c) e 19 dias(d)²⁶

Em estudos mais recentes, a técnica de RMN ^1H foi utilizada para determinar quantitativamente os ácidos málico e cítrico em sucos de maçã, pêra, kiwi, laranja, morango e melancia²⁷ e em análises de uvas e vinhos.¹⁶ Em 1997 alguns pesquisadores obtiveram espectros de RMN de ^1H de sucos de maçãs de várias cultivares, e observaram em seus espectros as origens dos sucos, a autentificação e as trocas bioquímicas que ocorrem tanto na fruta quanto em seu suco.²⁸

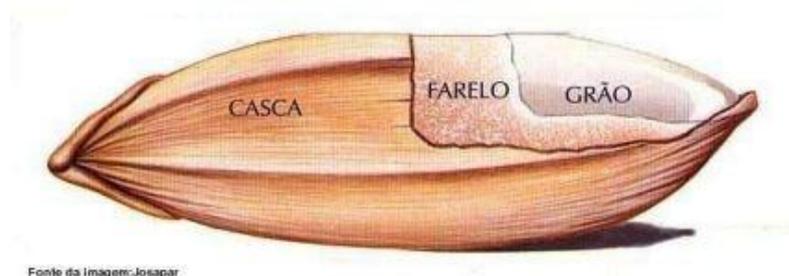
2.2 O arroz

O arroz é um dos cereais mais cultivados no mundo, fazendo parte da alimentação básica para mais de dois terços da população mundial.²⁹ É uma planta da família das gramíneas, cujo nome científico é *Oriza Sativa L.*³⁰ De origem asiática, o arroz pertence à família botânica *Poaceae (Gramineae)*.²⁹ Esta gramínea cresce nas mais variadas condições: de 50° de latitude norte a 40° de latitude sul, e em altitudes inferiores ao nível do mar ou superiores a 3.000 metros. Existem duas espécies cultivadas, o *Oryza sativa*, muito comum nas zonas tropicais e temperadas, e o *Oryza glaberrima*, originário da África ocidental.³⁰

No Brasil, o arroz é uma das culturas anuais mais importantes ²⁹, consumido principalmente na forma de grãos inteiros, descascados e polidos³¹, por meio de três formas principais: arroz integral (apenas a casca é retirada do grão, conservando seus nutrientes), arroz polido (é obtido pelo polimento do grão integral por meio de máquinas que provocam o atrito dos grãos)³² e arroz parboilizado (submetido, ainda com casca, a um tratamento hidrotérmico³², onde a ação da água e do calor, sem adição de agentes químicos,³³ provoca a gelatinização total ou parcial do amido.³² O arroz parboilizado pode ser consumido integral ou polido.³²

2.2.1 Estrutura do grão de arroz

O desenvolvimento da planta de arroz resulta em fluorescências, também conhecidas como espigas. Cada espiga possui em média, de 70 a 300 grãos. Para avaliar o processamento do arroz, normalmente divide-se o grão em três partes: casca, farelo e grão.³⁴ Rodrigues³⁵ relata que o grão de arroz é constituído por aproximadamente 20% de casca, 70% de grão propriamente dito (endosperma) e 10% pelas camadas de farelo e germe. A figura 3 apresenta a divisão do grão de arroz.



Fonte da Imagem: Josapar

Figura 3: Divisão comum do grão de arroz. ³⁴

De forma mais específica, para “Tek Seng Rice Mill”³⁶, a casca completa do grão de arroz é composta pela testa, debulho, estilete ou estigma (cauda), radícula (haste do grão), e duas testas estéreis. Moído o grão com força moderada, a casca separa-se da cariopse interna. A cariopse (arroz integral) consiste em três tecidos fibrosos do farelo, e pode ser dividida em: a) pericarpo (ou o revestimento do grão); b) o tegumento (revestimento de semente) e aleurona; e c) endosperma (massa dura) e embrião. É na cariopse que se encontram as proteínas, a celulose, hemicelulose, amido e gorduras.

2.2.2 Composição química do arroz

O grão de arroz é composto basicamente por carboidratos complexos ³⁷, estando presentes, na maior parte, sob a forma de amido (80%), que se encontra sob a forma de seus

polímeros, amilose e amilopectina, no endosperma (grão).³⁸ Possui também fibra alimentar, dividida em frações insolúveis (celulose, hemicelulose, lignina e amido resistente) e solúveis (pectinas, gomas e mucilagens). Pequenas quantidades de açúcares livres, incluindo a sacarose, frutose e glicose também são encontradas no arroz.³⁹

O arroz ainda é constituído por proteínas: glutelina, albumina e globulina, onde se encontram os aminoácidos essenciais do grão. Também são encontradas pequenas quantidades de lipídios, sais minerais e vitaminas.^{39,40}

No arroz consumido, as quantidades desses componentes podem ser afetadas pelo polimento e pela parboilização.³⁷ O polimento pode diminuir os teores dos constituintes do arroz, deixando-os na casca e nos farelos.³⁹ O processo de parboilização melhora a qualidade nutricional do arroz, em relação ao produto beneficiado polido, devido à redistribuição de alguns componentes do grão em decorrência dos efeitos da temperatura e da umidade durante o processo hidrotérmico.³¹

Tabela 1: Componentes encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g. Adaptada do site Sage V Foods.⁴¹

Componentes do arroz	Valor em 100 g de arroz
Água	12.890g
Energia	360.000Kcal
Energia	1506.000KJ
Proteínas	6.610g
Lipídios	0.580g
Carboidratos	79.340g
Cinzas (Minerais)	0.580g

2.2.2.1 Carboidratos

Os carboidratos são poliidroxialdeídos (aldoses) ou poliidroxicetonas (cetoses). Estes podem ser divididos em monossacarídeos, oligossacarídeos ou polissacarídeos,⁴² classe em que se destaca o amido, servindo como fonte de energia para animais e plantas, podendo ser encontrado em raízes, sementes e tubérculos. É constituído de uma mistura dois tipos de polímeros da glicose, a amilose e a amilopectina, que variam com a espécie e o grau de maturação.⁴³ No arroz, o amido constitui 80% da massa do grão.⁴⁴

A amilose é formada por uma cadeia linear de unidades de D-glicose, unidas entre si por ligações glicosídicas α -1 \rightarrow 4. Pode conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura. Apresenta estrutura helicoidal, α -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os

radicais hidroxila das moléculas de glicose.⁴⁵ No arroz, a amilose representa aproximadamente 16% do amido presente no grão.⁴⁶

A amilopectina é constituída por cadeias lineares de 20 a 25 unidades de D-glicose unidas em $\alpha 1 \rightarrow 4$. Essas cadeias são ligadas entre si através de ligações glicosídicas em $\alpha 1 \rightarrow 6$, formando as ramificações, que ocorrem entre cada 24 e 30 resíduos de glicose. A amilopectina contém de 10 a 500 mil unidades de glicose e apresenta uma estrutura esférica. Abaixo, a figura 4 apresenta as estruturas da amilose e da amilopectina.

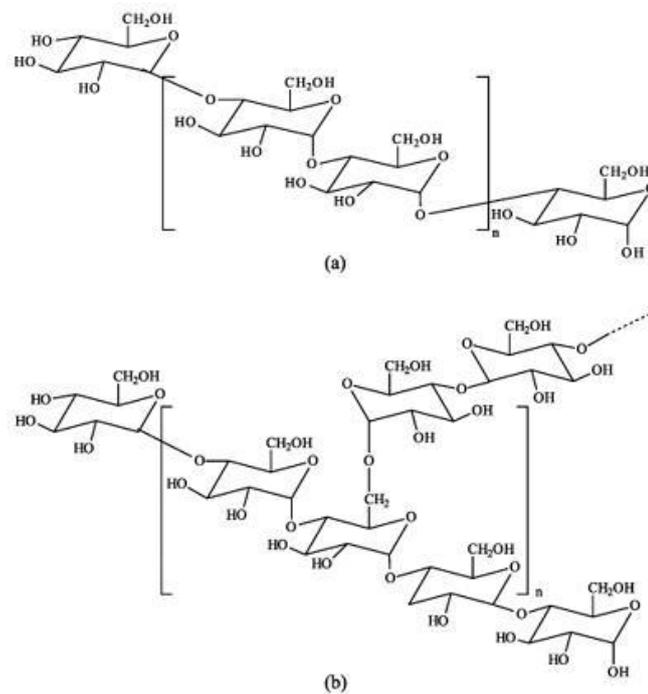


Figura 4: Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)⁴⁹

Para FENEMA⁴⁷, a presença de amilose está correlacionada com propriedades de texturas, como maciez, coesão, cor, brilho e volume de expansão, determinando a qualidade culinária do cereal. Ao aquecer o arroz em água, a energia térmica introduzida no sistema enfraquece as ligações hidrogênio entre as moléculas de amilose e de amilopectina causando um relaxamento na estrutura granular, deixando com que a água penetre no interior dos grânulos. À medida que ocorre o aquecimento, o aumento das dimensões dos grânulos pode ser identificado, pois ocorre um aumento na quantidade de água que penetra e vai ligando às suas moléculas constituintes, que contêm inúmeros grupos hidroxila, que facilmente formam ligações hidrogênio com a água. Esse processo é chamado de gelatinização do amido, onde há um aumento de viscosidade devido a parte da água ficar retida nos grânulos e estes, cada vez maiores, dificultarem o movimento da água. A temperatura que isto ocorre é chamada de temperatura de gelatinização, e está na faixa de 65 a 73°C. Com o resfriamento, a amilose

forma géis firmes e possui grande tendência a precipitar, enquanto que a amilopectina, se precipitar, forma lentamente uma espécie de gelatina, com textura gomosa e coesiva.⁴⁷

2.2.2.2 Proteínas

As proteínas são compostos heteropoliméricos formadas por combinações de aminoácidos, unidos entre si através de ligações peptídicas.⁴³ As propriedades de uma proteína são determinadas pelo número e pela espécie dos resíduos de aminoácidos e também pela seqüência desses compostos na molécula.⁴²

Quase todos os processos que ocorrem nas células envolvem uma ou mais proteínas, determinando as estruturas de seus componentes e catalisando suas reações celulares.⁴⁸ As proteínas alimentares são digeríveis, não tóxicas e palatáveis e responsáveis principalmente pelas características de textura. Nos alimentos, 20 aminoácidos são freqüentemente encontrados⁴³. São conhecidos como α -aminoácidos⁴⁸ pois em sua estrutura um grupo amino primário e um carboxílico são substituintes do mesmo carbono- α e ligando-se a este também se encontra uma cadeia lateral (-R) e um átomo de hidrogênio. A prolina é uma exceção, sendo um iminoácido, pois possui um grupo amino secundário (-NH-) ligado ao carbono- α .⁴⁸ O grupo -R pode variar para cada aminoácido em estrutura, tamanho e carga elétrica, influenciando a solubilidade do aminoácido em água.⁴⁵

Os grupos carboxílico (-COOH) e amino (-NH₂) se encontram ionizados em solução de pH neutro, onde o grupo amino pode receber um próton e o grupo carboxílico pode perder um próton,⁴³ se apresentando na forma dipolar iônica.⁴² Em solução aquosa também pode ser na forma catiônica (pH ácido) ou sob a forma aniônica (pH básico).⁴² A figura 5 apresenta a estrutura geral de um aminoácido em sua forma dipolar iônica.

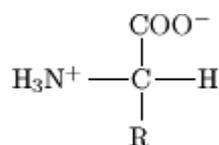


Figura 5: Estrutura geral de um aminoácido em sua forma dipolar iônica (em pH neutro).⁵⁰

Alguns dos aminoácidos existentes podem ser sintetizados por todos os organismos vivos. Porém, em animais superiores, existe certa dificuldade em sintetizar alguns aminoácidos que necessitam para formar suas proteínas. Esses aminoácidos são chamados de aminoácidos essenciais e são eles: valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, triptofano, treonina, metionina e lisina.⁵¹

Tabela 2: Aminoácidos encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g. Adaptada do site Sage V Foods.⁴¹

Aminoácidos	Valor (g) em 100 g de arroz
Triptofano	0.077
Treonina	0.236
Isoleucina	0.285
Leucina	0.546
Lisina	0.239
Metionina	0.155
Cistina	0.135
Fenilalanina	0.353
Tirosina	0.221
Valina	0.403
Arginina	0.551
Histidina	0.155
Alanina	0.383
Ácido aspártico	0.621
Ácido glutâmico	1.288
Glicina	0.301
Prolina	0.311
Serina	0.347

2.2.2.3 Lipídios

Os lipídios são substâncias de origem biológicas, solúveis em solventes orgânicos, sendo facilmente separáveis de outros materiais biológicos por extração em tais solventes (exemplo, metanol ou clorofórmio). Entre os lipídios se encontram as gorduras, os óleos e os hormônios.⁴⁸ Tem característica mais importante sua natureza apolar, tornando-o insolúvel em água.

Nos ácidos graxos, o lipídeo contém uma extremidade carboxílica (“cabeça polar”) ligada a uma longa cauda alifática.⁵² Estes ácidos constituem as unidades básicas dos lipídios e sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos, para a verificação do efeito de processamentos, adequação nutricional do lipídio ou do alimento que o contém.⁵³

Nas plantas e animais superiores, os resíduos de ácidos graxos predominantes são os de C₁₆ e C₁₈. São eles: ácido palmítico, oléico, linoléico e esteárico. Mais da metade dos

resíduos de ácidos graxos dos lipídios de vegetais e animais são insaturados e geralmente poliinsaturados, possuindo então mais de uma ligação dupla. Estas ligações duplas, tendem a ocorrer nos ácidos graxos poliinsaturados a cada três carbonos e quase sempre essas ligações possuem a configuração cis.⁴⁸ As figuras abaixo (6 e 7) apresentam as estruturas químicas dos ácidos palmítico (saturado) e oléico (insaturado).



Figura 6: Ácido palmítico: um ácido graxo saturado.⁵⁴

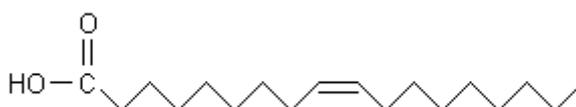


Figura 7: Ácido oléico, um ácido graxo insaturado.⁵⁵

O grau de insaturação dos ácidos graxos insaturados pode ser quantificado por RMN ¹H,⁵⁶ através da integração pela comparação da área dos hidrogênios olefinicos e dos alifáticos da cadeia alquílica .

Tabela 3: Lipídios encontrados no arroz e sua quantificação em 100 g. Adaptada do site Sage VFoods.⁴¹

Lipídios	Valor (g) em 100 g de arroz
Ácidos graxos saturados	0.158
Ácido mirístico (14:0)	0.003
Ácido palmítico (16:0)	0.141
Ácido esteárico (18:0)	0.011
Ácidos graxos monoinsaturados	0.181
Ácido palmitoléico (16:1)	0.002
Ácido oléico (18:1)	0.179
Ácidos graxos poliinsaturados	0.155
Ácido linoléico (18:2)	0.128
Ácido linolênico (18:3)	0.027

2.2.2.4 Vitaminas

Vitaminas são compostos orgânicos, necessários em quantidades mínimas, para promover o crescimento, manter a vida e a capacidade de reprodução.⁴³ Nos alimentos, a quantidade de vitaminas presente não é constante, podendo variar de acordo com a estação do

ano em que a planta foi cultivada, o tipo de solo ou o processo de cozimento ao qual o alimento é submetido, sendo que a maior parte das vitaminas é alterada quando submetida ao calor, à luz, ao contato com a água e na presença de conservantes.⁵⁷

As vitaminas pertencem a diferentes classes de compostos químicos, apresentando assim diversidade em suas propriedades físicas, químicas e bioquímicas. A principal classificação das vitaminas é baseada em sua solubilidade: hidrossolúveis (complexo B e C) e lipossolúveis (A, D, E, K).⁴³ No arroz, se destacam a niacina, com 1,600 mg e o ácido pantotênico, com 1,342 mg em 100 g de arroz⁴¹.

2.2.2.5 Minerais

Os minerais são substâncias inorgânicas que desempenham várias funções em nosso corpo e devem ser obtidos através da alimentação. O excesso ou a deficiência de um mineral interfere no metabolismo de outro, sendo que as quantidades específicas de cada mineral a serem ingeridas variam de microgramas a gramas por dia.⁵⁷ No arroz destacam-se o fósforo com 108 mg, o potássio com 86 mg e o magnésio com 35 mg para cada 100 g de arroz.⁴¹

2.2.3 Processamento do arroz para a comercialização

A EMBRAPA – Arroz e Feijão⁵⁸ e o Portal São Francisco⁵⁹ descrevem o processamento do arroz em dois tipos: beneficiamento (polimento) e parboilização. Os processos são mostrados sinteticamente abaixo:

O beneficiamento do arroz é iniciado com a separação da casca do resto do grão, para a obtenção do arroz branco para o consumo. O processo de beneficiamento do arroz compreende as seguintes etapas: *limpeza* (onde são separadas do grão as impurezas mais grossas, como folhas e torrões de barro); *descascamento* (ocorre a separação da casca e do grão seco); *separação pela câmara de palha* (através de sistema pneumático, o arroz inteiro é separado do arroz mal granado ou verde, da casca e de seus derivados); *separação de marinheiro* (separa o arroz descascado do arroz que deixou de ser descascado); *brunificação* (etapa em que o arroz já descascado, integral, é lixado por máquinas compostas por pedras abrasivas que retiram o farelo de arroz e separam o arroz branco); *homogeneização* (através de uma máquina que usa pulverização de água e ar, retira-se o farelo de arroz que ainda permanece aderido ao grão); e *classificação* (onde, através de máquinas, são separados os grãos inteiros, de valor comercial mais alto, dos $\frac{3}{4}$ e $\frac{1}{2}$ grãos, que possuem valor comercial mais baixo, e dos demais subprodutos, utilizados como ração animal).^{58,59}

A parboilização é um processo hidrotérmico, no qual o arroz em casca é imerso em água potável, a uma temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido e secagem (durante 2 minutos em aproximadamente 900°C). Antes de ser submetido às operações hidrotérmicas, o arroz, ainda em casca, passa por um conjunto de equipamentos para a realização de operações complementares de limpeza e seleção, que pode incluir de máquinas de ar e peneiras a mesas densimétricas.^{58,59}

3 OBJETIVOS

Este trabalho terá como objetivo geral analisar o perfil químico do arroz através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Como objetivos específicos destacam-se:

- 1) Estabelecer uma metodologia apropriada para análise de arroz por RMN.
- 2) Estudo comparativo do perfil químico dos constituintes do arroz *in natura*, branco e parboilizado e de seus respectivos farelos.
- 3) Acompanhamento da variação do perfil químico durante o amadurecimento do grão de arroz desde a floração até a maturação (ponto de colheita).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS (METODOLOGIA)

4.1 AMOSTRAS

4.1.1 Procedência das amostras de arroz

As amostras de arroz obtidas para análise das partes do grão e dos grãos comerciais foram cedidas pelos engenhos Panelaço (Turvo-SC) e Urbano (Meleiro-SC). As amostras para o acompanhamento semanal do desenvolvimento do grão de arroz foi obtida em uma plantação no município de Forquilha-SC. Esses municípios se localizam na região sul de Santa Catarina e são abastecidos pela bacia hidrográfica do rio Araranguá, beneficiando a agricultura à sua margem. A plantação do arroz nesta região ocorre através do sistema pré-germinado, se destacando na produção de arroz irrigado.

4.1.2 Escolha do solvente para análise do grão de arroz

Foram deixadas em extração amostras de 5g de arroz comercial tipo 1 em 1mL de solventes deuterados: CDCl_3 , CD_3CN , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; CD_3OD , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Após uma semana as amostras foram filtradas e realizados espectros de RMN de ^1H e ^{13}C e das amostras mais promissoras realizou-se obteve-se os espectros em RMN 2D.

4.1.3 Análise de RMN das diferentes partes do arroz

Para este estudo, os solventes escolhidos foram o CD_3CN e CDCl_3 , tendo em vista os resultados obtidos no estudo anterior. O procedimento descrito em 4.1.2 foi repetido com as seguintes partes do arroz: farelo (arroz branco e parboilizado), grão descascado (branco e parboilizado), além do grão inteiro (*in natura*). Desta maneira, foram obtidas as amostras para RMN de ^1H e de ^{13}C correspondentes.

4.1.4 Amostras analisadas para o acompanhamento do crescimento do grão de arroz

Amostras de grãos inteiros correspondentes a cada uma das semanas correspondentes aos 50 dias de crescimento do grão de arroz (desde a floração até a maturação) foram maceradas durante uma semana em metanol PA (extrato bruto metanólico). A partir dele foram obtidas as frações acetato de etila, clorofórmio e metanol, que foram analisadas por RMN em acetona- d^6 , clorofórmio- d e metanol- d^4 , respectivamente.

Obs: Devido a variação de densidade da amostra, o procedimento inicial foi realizado quantificando a amostra em volume. Em um erlenmeyer de 500mL, colocou-se a amostra de grão até a marca de 150mL, completando com metanol até a marca de 300mL, o que fica visível na variação da concentração dos compostos monitorados por RMN (relação sinal/ruído).

4.2 ESPECTROS DE RMN

4.2.1 Espectros de RMN ^1H

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus, com um magneto de 9,4T (frequência de 400MHz para ^1H), 32 varreduras, 2s de tempo entre os pulsos, 64K de memória, e um ângulo de 45° , nos diferentes solventes conforme o decorrer da experiência.

4.2.2 Espectros de RMN $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus, com um magneto de 9,4T (frequência de 100MHz para ^{13}C), sonda de 5mm, 65K de memória, LB=6Hz, 21°C , pulso de 45° , D1=1s e 21000 transientes e janela espectral de 25125Hz.

4.2.3 Espectros de RMN 2D: COSY e HSQC

Os espectros de COSY foram feitos em 256 incrementos e 16 varreduras por incrementos. Em HSQC foram utilizados 256 incrementos e 64 varreduras por incremento,

visando determinar quais as ligações C-H existentes. Abaixo, um espectro COSY obtido para o arroz.

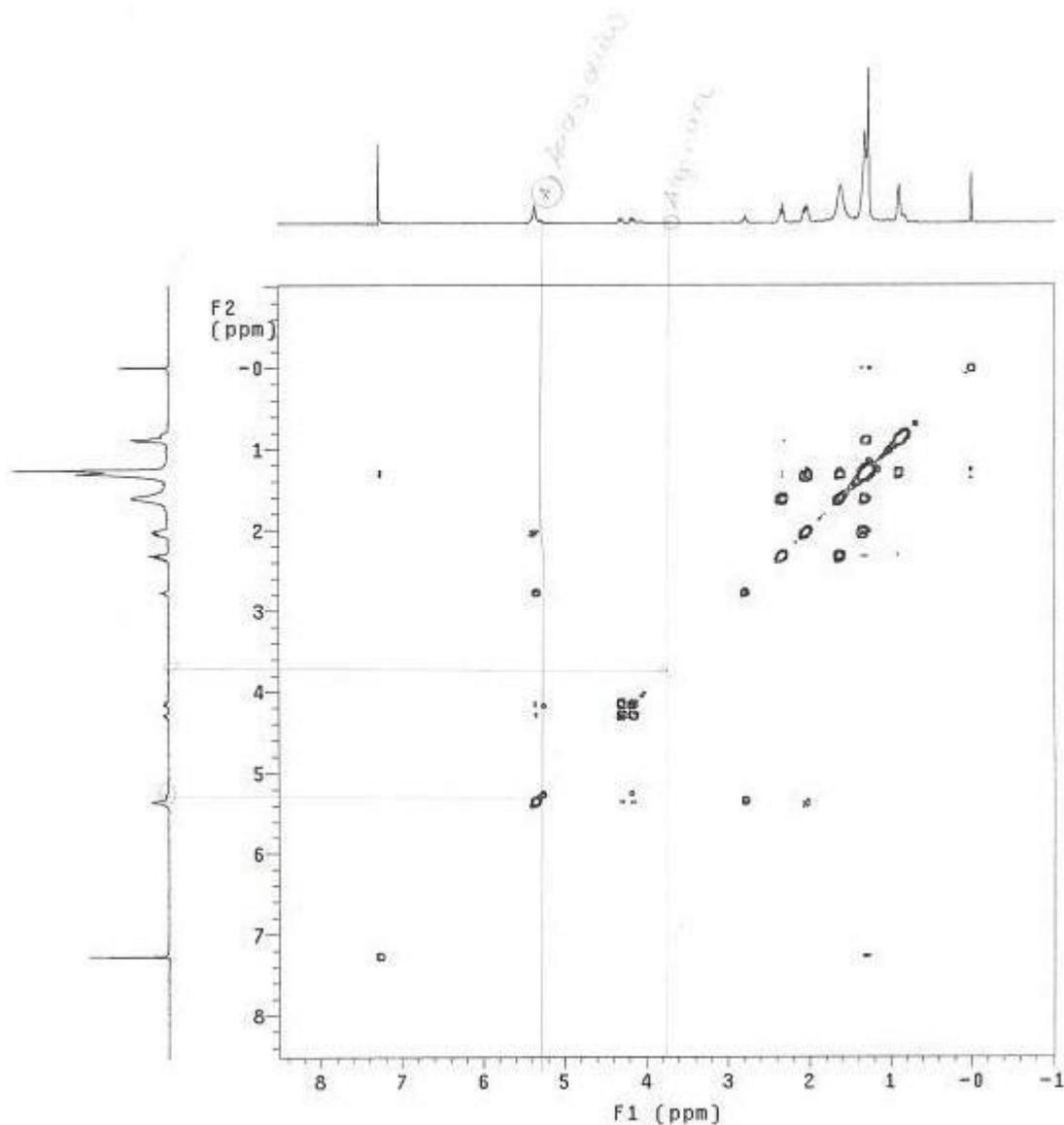


Figura 8: Espectro de RMN 2D – COSY – para determinação de ácidos graxos e aminoácidos no grão de arroz

4.2.4 Escolha dos espectros para as análises

Na espectroscopia de RMN, os deslocamentos químicos para ^{13}C se encontram em uma faixa de até 240 ppm partindo do sinal do TMS, enquanto para ^1H estes atingem em torno de 12 ppm. Devido a esta larga faixa de absorção e pelos sinais desacoplados em ^{13}C serem agudos, o que torna esta técnica mais apropriada na análise de misturas.⁶⁰

Outra vantagem da RMN ^{13}C é a visualização de núcleos não ligados a hidrogênio, o que contribui para a identificação de grupos carbonílicos, nitrilas, alcenos e alcinos substituídos e carbonos quaternários. Esta técnica, porém requer um maior tempo de aquisição devido a

baixa abundância do C^{13} (1,1%), variação do T_1 numa mesma molécula e menor sensibilidade em comparação com RMN de 1H .

Devido a essas vantagens da técnica de ^{13}C sobre 1H , e pelo fato do arroz apresentar uma mistura complexa, a análise de RMN ^{13}C foi escolhida para identificação dos compostos apresentados em tabelas comerciais de arroz. A figura abaixo apresenta um espectro de ^{13}C e seu respectivo 1H , para o grão de arroz no acompanhamento do desenvolvimento semanal do grão de arroz.

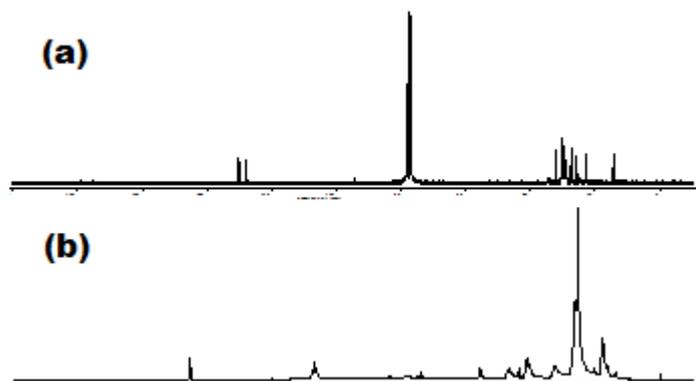


Figura 9: Espectros obtidos para o arroz – Acompanhamento Semanal (a) RMN ^{13}C , (b) RMN 1H

5 RESULTADOS E DISCUSSAO

5.1 Análise de amostras de arroz em diferentes solventes.

Os experimentos de RMN ^{13}C e 1H foram efetuados inicialmente em acetonitrila, clorofórmio, acetona, metanol e dimetilsulfóxido (DMSO), todos deuterados, visando a escolha de um solvente adequado para investigar o grão de arroz.

Ao utilizarmos o DMSO- d_6 , observou-se a presença do amido, e sua gelatinização no arroz. Comparando a situação com o arroz em água fria, esta não consegue penetrar nas regiões amorfas do grânulo sem perturbar as micelas (zona cristalina). Se a água for aquecida, as moléculas de amido começam a vibrar intensamente e quebram as pontes de hidrogênio intermoleculares, permitindo que a água penetre nas micelas. O aquecimento contínuo juntamente com uma grande quantidade de água, resulta em perda total das zonas cristalinas, desaparece a birrefringência e o amido se torna transparente. Esta temperatura é chamada de temperatura de gelatinização, onde o grão incha muito, e a viscosidade da suspensão aumenta, formando uma pasta, até um valor máximo de viscosidade.⁴³ A gelatinização, em nossos estudos, ocorreu sem o aquecimento e sem a água.

Na acetonitrila e no metanol, o grão parcialmente cozinho, mas não ocorreu a gelatinização total nem a perda das características estruturais dos grãos de arroz. Em clorofórmio e acetona, as características do grão cru prevaleceram.

5.2 Espectros obtidos referentes ao acompanhamento semanal do desenvolvimento do grão de arroz a partir da floração e ao estudo comparativo dos grãos.

(As tabelas com os valores dos deslocamentos químicos encontrados se encontram nos anexos 2 e 3).

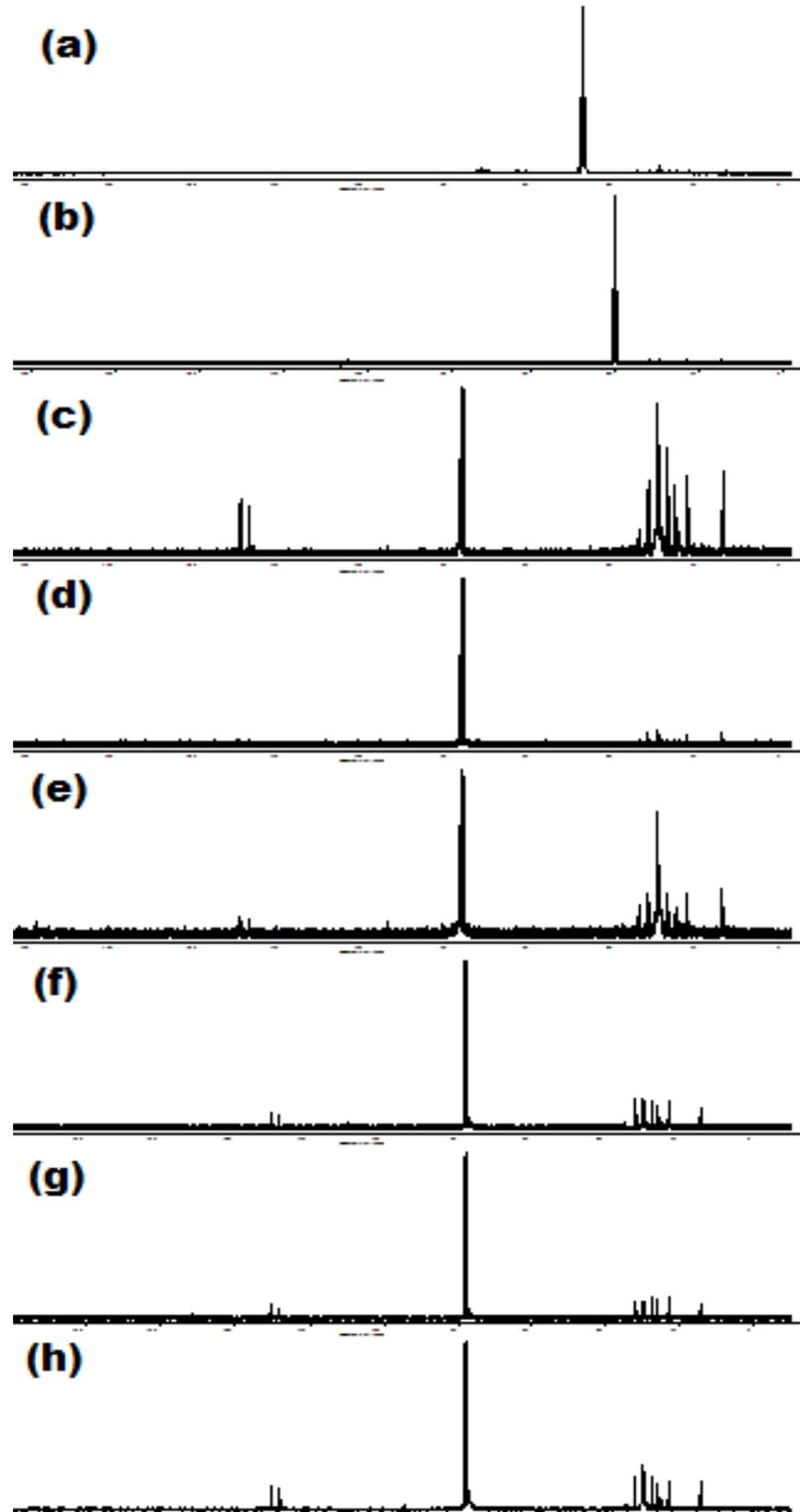


Figura 10: Espectros referente acompanhamento semanal do desenvolvimento do grão de arroz: (a) Floração* ;

(b) 8 dias^{*}; (c) 15 dias^{**}; (d) 22 dias^{**}; (e) 29 dias^{**}; (f) 36 dias^{**}; (g) 43 dias^{**}; (h) 50 dias^{**} (pronto para colheita), ^{*} metanol; ^{**} clorofórmio, 25°C

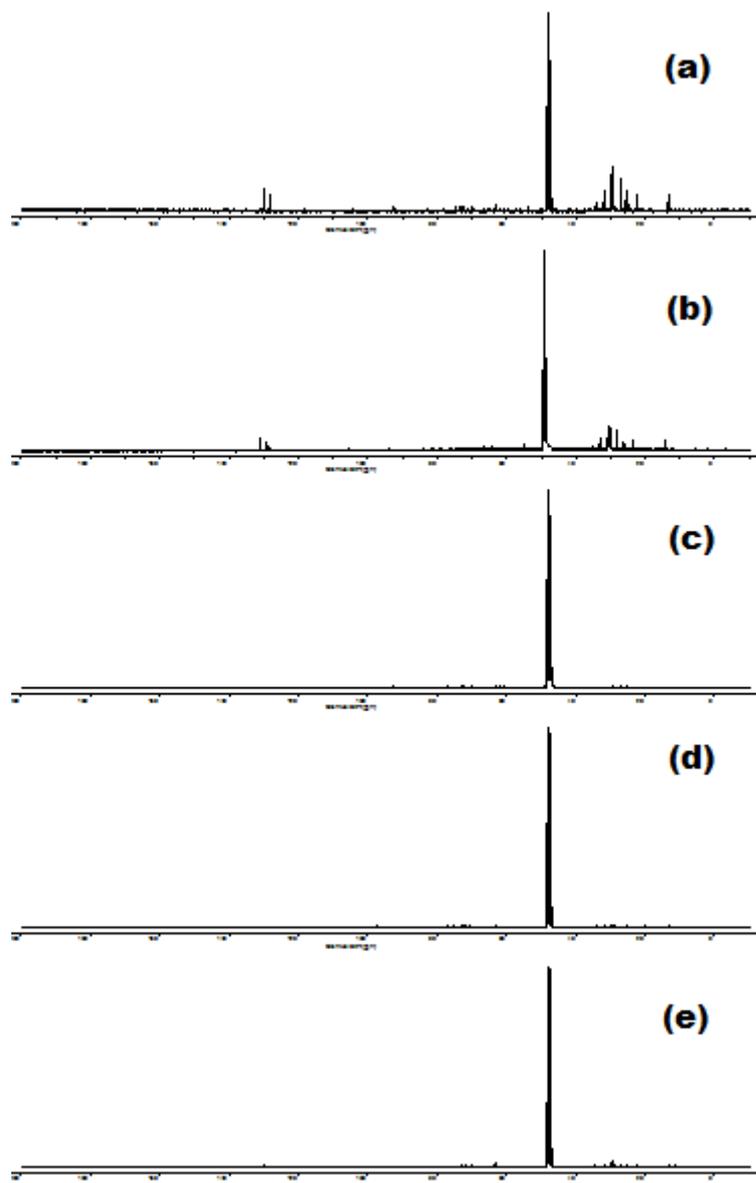


Figura 10: Espectro obtido para análise comparativa do grão de arroz: (a) grão *in natura*; (b) arroz branco; (c) arroz parboilizado; (d) farelo do arroz branco; (e) farelo do arroz parboilizado

5.2.1 Análise de carboidratos

O amido é encontrado sob duas formas, a amilose e a amilopectina e possuem sinais muito próximos o que causou sobreposição dos picos nas amostras.⁶² Nas amostras comparativas, os sinais do amido puderam ser observados nas amostras referentes ao grão *in natura*, ao arroz branco e ao arroz parboilizado, porém, somente no farelo do arroz branco sua presença foi constatada, o que significa que todo o amido presente nas partes que envolvem o grão de arroz, com o processo de gelatinização, migra para o grão.

Para as amostras dos grãos e dos farelos do arroz branco, o valor para o C-1 do amido (amilose e amilopectina) variou de 97,03 a 105,40 ppm (δ teóricos variam de 100,85 a 100,93 ppm). Para o C-2, os δ^{62} variam de 78,28 a 78,39 ppm e os experimentais, de 76,85 a 79,34 ppm. Para o C-3, os δ^{62} se encontram entre 74,41 e 74,46 ppm, e nos espectros de 73,74 a 75,11 ppm. Os C-4 e C-5 apresentam δ muito próximos⁶², entre 72,30 a 72,70 ppm, sendo encontrados nas 4 amostras com sinais de 72,03 a 72,66 ppm. C-6 apresenta δ entre 61,60 e 61,68 ppm⁶². Experimentalmente, os valores obtidos se encontram entre 61,03 a 61,67 ppm. No acompanhamento semanal como o grão é úmido, o amido não pode ser observado. Após a colheita o teor de amido é alterado de acordo com o tempo e condições de armazenamento do grão⁶¹, onde reduzido o teor de água no grão, tem-se maior teor de amido no grão em relação ao seu peso.

5.2.2 Análise de ácidos graxos apresentados em maiores proporções no arroz

As cadeias dos ácidos graxos iniciam com uma metila e terminam com uma carboxila. Um dos sinais característicos para identificação de ácidos graxos seria o da carbonila. Para os ácidos carboxílicos a diluição e o efeito de solventes são importantes, e seus ânions correspondentes são observados mais a esquerda dos espectros.⁶⁰

O δ^{62} da carbonila se encontra entre 150,00 a 185,00 ppm. Nos espectros do acompanhamento semanal do desenvolvimento do arroz, só foi possível observá-la na amostra referente ao dia da floração, em 179,09 ppm. Nos espectros comparativos entre os tipos de arroz, este sinal pode ser observado nas amostras referentes ao grão *in natura*, em 176,73 ppm e no arroz branco polido, em 175,40 ppm. O fato do sinal referente a carbonila não ser observado nas outras amostras pode ser justificado pelo tempo de relaxação relativamente longo do carbono carbonílico o que exigiria um intervalo maior entre os pulsos (10s) o que levaria a um tempo de aquisição muito longo inviabilizando este tipo de medida.

No arroz, o ácido graxo saturado que predomina é o ácido palmítico (16:0). Nas amostras do acompanhamento semanal do arroz este ácido pode ser identificado através de seu grupo metila inicial, com sinal entre 12,08 e 14,31 ppm, no decorrer das análises. O grão *in natura*, apresenta o sinal da metila em 12,44 ppm, o arroz branco polido em 14,42 ppm e o arroz parboilizado, em 13,24 ppm. Nos farelos analisados, do arroz branco e do parboilizado também não apresentam os sinais da carbonila e as metilas aparecem em 13,27 e 13,27 ppm, respectivamente. Este sinal varia de 12,44 a 14,42 ppm⁶².

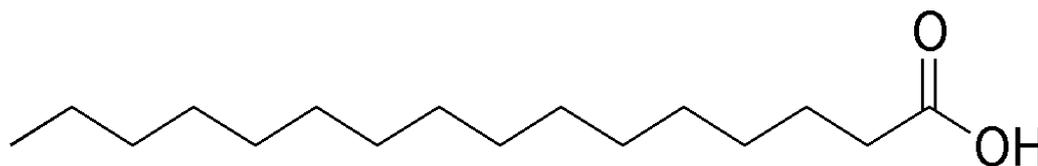


Figura 11: Estrutura do Acido Palmítico

O ácido graxo monoinsaturado predominante no arroz é o ácido oléico (18:1) que apresenta uma insaturação na posição C-9 (cis). Os carbonos que formam esta dupla ligação por serem cis (Z) são mais blindados do que os estereoisômeros trans (E) por 4 a 6 ppm,⁶⁰ apresentando, nas amostras, δ entre 128,12 a 130,96 ppm para C-9 (com δ em 130,03 ppm⁶²) e C-10 (129,74 ppm⁶²). Os C-8 e C-11, que são ligados aos carbonos insaturados, apresentam um δ teórico em 27,24 ppm⁶². No acompanhamento semanal do arroz, este sinal foi observado em todas as amostras, com valores entre 27,41 e 27,43 ppm. No arroz *in natura*, estes δ são observado em 26,98 ppm. Nos arroz branco e parboilizado, em 27,18 ppm e 26,97 ppm, respectivamente. Nos farelos, o referente ao arroz branco apresenta δ em 26,98 ppm e o farelo do arroz parboilizado em 26,97 ppm. Os sinais são mais intensos no espectro do arroz branco.

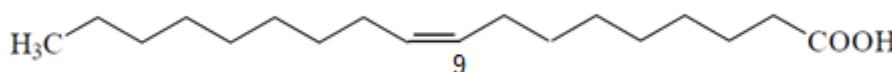


Figura 12: Estrutura do Ácido Oléico (ω -9)

O ácido graxo poliinsaturado presente em maior proporção no arroz é o ácido linoléico, que possui duas insaturações. As duplas ligações apresentam os seguintes δ : para C-9, o pico se encontra em 130,23 ppm; no C-10 em 127,84 ppm; e para C-12 e C-13, o sinal se encontra em 128,30 ppm⁶². Nas amostras analisadas, estes sinais puderam ser observados, um pouco deslocados, devido a interação hidrogênio-solvente. Os δ para os ácidos graxos, de acordo com o banco de dados⁶² também foram obtidos em CD₃Cl. Para o C-9, os δ obtidos variam de 130,26 a 130,46 ppm; para C-10, os δ variaram de 128,11 a 128,29 ppm; para C-12 e C-13 os δ se encontram na faixa de 128,28 a 129,07 ppm, para o acompanhamento semanal. Nas análises comparativas, o arroz *in natura* apresenta os sinais das insaturações em 128,95 ppm para C-9; 127,10 ppm para o C-10; e 128,90 ppm para C-12 e C-13. Para o arroz branco polido, C-9 teve seu δ observado em 130,87 ppm, C-10 em 129,03 ppm, e C-12 e C-13 em 129,08 ppm. No arroz parboilizado, C-9 pode ser observado em 129,71 ppm e C-10 em 127,88 ppm. Os δ para C-12 e C-13 não foram identificados, podendo estar sobrepostos entre os sinais de C-9 e C-10, por serem todos muito próximos. No estudo dos farelos, o do arroz

branco apresentou um único sinal, referente a C-9, em 129,71 ppm e no farelo do arroz parboilizado, em 130,11 ppm. C-10 possui um δ em 127,87 ppm e C-12 e C-13 foram observados em 127,87 ppm.

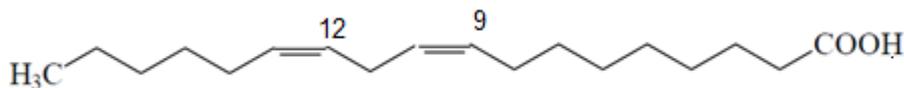


Figura 13: Estrutura do Ácido Linoléico (ω -6)

Na análise comparativa foi constatado que o farelo do arroz parboilizado apresentou uma composição similar ao outro farelo. O enriquecimento nutricional do grão parboilizado não foi visualizado neste estudo, podendo este estar relacionado à presença de nutrientes inorgânicos no grão.

5.2.3. Análise de Aminoácidos

Os aminoácidos possuem em comum, nas suas estruturas, um grupo carboxila, um grupo amino, um radical (grupo R) e um hidrogênio, ligados a um C- α . Como já citado, somente no espectro referente ao dia da floração foi possível verificar a presença do sinal carbonila. As estruturas dos aminoácidos com seus carbonos especificados se encontram no anexo 1.

O C- α dos aminoácidos só pode ser observado em duas das amostras referentes ao acompanhamento semanal do desenvolvimento do arroz: a do dia da floração (em 55,31 ppm) e a amostra referente ao 50º dia, contando a partir da floração, em 56,26 ppm. Para o estudo comparativo dos tipos de arroz, os resultados serão discutidos de acordo com o aminoácido analisado, juntamente com a determinação da presença dos aminoácidos pelo grupo R.

O ácido *L*-glutâmico (L-Glu) é o aminoácido em maior quantidade no arroz, e seu grupo R corresponde a uma carboxila, o que lhe dá um caráter ácido. A carbonila referente ao radical (C-1) não é observada no acompanhamento semanal do arroz, e seu δ deveria estar próximo a 175,36 ppm⁶². Na análise comparativa dos tipos de grão, os sinais referentes a carbonila de L-Glu e do ácido aspártico (L-Asp), não pode ser observada. O C-5 diferencia estruturalmente L-Glu de L-Asp. Como os picos são muito próximos, a presença desse carbono contribui na identificação destes aminoácidos. Em 27,80 ppm (teórico), apresenta-se o carbono ligado ao C- α e à carboxila. No acompanhamento semanal, esses sinais foram detectados em todas as amostras, variando de 27,41 a 27,48 ppm. Na análise comparativa, os sinais de C-4 variam de 34,48 a 34,91 ppm. O deslocamento teórico referente ao C- α de L-Asp apresenta também uma diferença em relação ao C- α de L-Glu: o deslocamento teórico se

encontra em 51,55 ppm e experimentalmente, esse valor também foi encontrado nas amostras referentes ao 1º (52,38 ppm) e ao 50º dia (50,34 ppm). Nos diferentes tipos de arroz, este sinal pode ser observado no grão *in natura*, branco polido e parboilizado, em 52,75, 54,70 e 53,48 ppm, respectivamente. Nos farelos esses sinais não puderam ser observados.

A presença de *L-Arginina* (L-Arg) foi monitorada pelos sinais de C-5, diretamente ligado a C- α , (δ = 32,72 ppm), C-6 (25,60 ppm), C-4,(42,10 ppm) e por fim, C-2 (ligado a amina primária, a secundária e a imina), se encontra em 157,82 ppm.⁶² O sinal de C-4 foi observado nas amostras do 1º (42,43 ppm) e do 50º dia (42,43ppm) do acompanhamento semanal. No estudo comparativo, este sinal foi identificado nas amostras somente dos grãos (*in natura* e no arroz branco em 41,00 ppm e no arroz parboilizado em 41,73 ppm). Os sinais correspondentes a C-5 e C-6 foram observados em todas as amostras semanais, sendo que para o C-5, o deslocamento variou de 32,14 a 32,19 ppm (na maioria das amostras em 32,16 ppm). Para C-6, o δ encontrado está entre de 25,85 a 25,93 ppm (na maioria das amostras em 25,85 ppm). Para a análise comparativa, estes sinais foram observados em todas as amostras, variando de 25,02 a 25,98 ppm e os sinais de C-5, variaram de 31,89 a 32,93 ppm, estando presente em todas as amostras. O C- α da L-Arg é observado nas amostras referentes aos grãos *in natura* (52,75 ppm), arroz branco (54,70 ppm) e parboilizado (53,48 ppm). O δ para este carbono é 56,62 ppm.⁶²

Na *L-Leucina* (L-Leu), o grupo R representa um radical isobutil. O sinal para C-5, ligado diretamente ao C- α podem ser observados nas amostras de 1 (42,46 ppm) e de 50 dias (42,43 ppm), para o acompanhamento semanal do desenvolvimento do grão de arroz e nas amostras comparativas, se apresentaram somente nos grão, sendo que para o este *in natura* e branco o deslocamento é 41,00 ppm e em 41,79 ppm para o arroz parboilizado. O δ deste carbono é de 40,01 ppm⁶². Para o C-4, um carbono terciário, o δ equivale a 25,06 ppm⁶². Estes sinais foram encontrados em todas as amostras, variando de 24,95 a 25, 85 ppm, tanto as semanais quanto as comparativas. Os C-5, das metilas, apresentam δ entre 22,70 e 22,13 ppm. Esses sinais, praticamente sobrepostos foram localizadas em todas as amostras semanais, variando de 22,81 e 22,93 ppm e nos espectros comparativos este sinal só não pode ser observado no farelo do arroz branco. Para o arroz *in natura*, o arroz branco e o parboilizado o δ é em 22,44 ppm (podendo ser um marcador para a presença deste aminoácido) e no farelo do arroz parboilizado em 22,56 ppm. Este sinal é mostrado mais intensamente no farelo do que no grão parboilizado, sendo um indício de que no processo de gelatinização do amido para a parboilização, o grão não absorve os compostos e sim, transporta-os para os farelos e possivelmente para a casca. O C- α da L-Leu, assim como na L-

Arg, se apresenta somente nas amostras dos grãos, com sinais entre 51,75 ppm (arroz branco), 52,75 ppm (arroz *in natura*) e em 53,48 ppm (arroz parboilizado). O δ para este carbono é de 52,74 ppm⁶².

Na *L-Valina* (L-Val), o grupo R representa um radical isopropil. C-3 está ligado ao C- α do aminoácido e seu δ é em 30,12 ppm⁶². Nos espectros analisados, estes sinais foram encontrados em todas as amostras, variando de 29,92 a 29,98 ppm, sendo que a maioria apresentou sinais em 29,92 ppm, para o acompanhamento semanal, podendo ser usado para caracterizar a L-Val nos espectros. Nos espectros comparativos, todas as amostras apresentaram o δ do C-3, variando de 29,57 a 30,67 ppm. As metilas dos C-4 apresentam um δ de 17,77 e 19,07 ppm⁶². Os valores obtidos para as amostras do acompanhamento semanal foram menores que 17,77 para a metila correspondente, variando entre 14,31 e 14,58 ppm, sendo observados em todas as amostras. Para a metila em 19,07 ppm, os sinais foram observados nas amostras referentes ao 1º dia (19,25 ppm), ao 8º dia (19,70 ppm) e ao 50º dia (19,00 ppm). Para as amostras comparativas, os sinais da metila com δ em 17,77 ppm foram observadas nas amostras do arroz branco (19,43 ppm) e no farelo do arroz parboilizado (18,15 ppm). Os valores que não puderam ser observados diretamente nos espectros podem estar sobrepostos. Na análise comparativa, pode-se observar o C- α em todas as amostras, variando de 61,03 a 62,15 ppm. O δ deste carbono é de 61,52 ppm.⁶²

A *L-alanina* (L-Ala) possui como grupo R uma metila. Seu δ se encontra em 17,26 ppm⁶². Os sinais encontrados para a metila de L-Ala, são os mesmos encontrados para C-4 da L-Val, variando de 14,31 a 14,58 ppm nas amostras referentes ao acompanhamento semanal do arroz e encontradas no arroz branco e ao farelo do arroz parboilizado (19,43 e 18,15 ppm, respectivamente) das amostras comparativas. Nas amostras comparativas, o valor do δ do C- α pode ser observado em todas as amostras, variando de 48,46 a 52,75 ppm. O δ teórico para este carbono é 51,66 ppm⁶².

Os aminoácidos *L-Fenilalanina* (L-Phe), *L-Serina*, *L-Prolina* (L-Pro), *L-Glicina* (L-Gly), *L-Isoleucina* (L-Ile), *L-Lisina* (L-Lys), *L-treonina* (L-Thr), *L-Tirosina* (L-Tyr), *L-Metionina* (L-Met), *L-Histidina* (L-His), *L-cistina* (L-Cys) e *L-Triptofano* (L-Trp) foram detectados em algumas amostras, devido a complexa rota biossintética dos grãos, o que impossibilitou o seu monitoramento no desenvolvimento semanal do acompanhamento do grão de arroz. Por possuir quantidades minoritárias, não foram observados em todas as amostras do estudo comparativo dos grãos comercializados e seus respectivos farelos.

5.2.4. Análises de Vitaminas e minerais presentes no arroz

As vitaminas não foram analisadas devido a baixa concentração no arroz e os minerais não são identificados pela técnica utilizada.

6 CONCLUSÕES

A técnica de RMN se mostrou eficaz na análise do perfil químico do arroz nos componentes orgânicos majoritários (amido, ácidos graxos e aminoácidos).

Devido a complexidade da mistura e a variação da concentração relativa dos componentes da mesma, o monitoramento foi realizado escolhendo os sinais mais característicos de cada composto.

As variações de deslocamento químico observadas em relação aos dados da literatura podem ser relacionadas ao efeito do solvente e interação entre os componentes da mistura.

A análise semanal do acompanhamento do perfil químico do grão de arroz mostrou que a concentração dos aminoácidos observados depende de biotransformações que ocorrem no processo de amadurecimento do grão.

Os três principais ácidos graxos do arroz também se mostraram presentes nos espectros, identificados através da metila (ácido palmítico), da insaturação do ácido oléico e das insaturações do ácido linoléico.

O amido não pode ser acompanhado nessas amostras por dois motivos: o solvente não interagiu suficientemente com as moléculas do amido (amilose e amilopectina) devido aos solventes utilizados (CDCl_3 e metanol- d^4).

Através da comparação dos constituintes dos grãos e seus respectivos farelos, observa-se uma migração de ácidos graxos e aminoácidos do grão para o farelo.

O amido no arroz branco se apresentou em menor quantidade, mas pelo fato de não passar pelo processo de gelatinização sofrido na parboilização, o que pode interferir em suas qualidades culinárias.

Em relação ao arroz parboilizado a sua maior qualidade nutricional em relação ao grão branco não foi detectada neste estudo, podendo estar relacionada a nutrientes de origem inorgânica.

7 REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/> Acesso em 29/09/2008.
2. Página Rural. Disponível em: <http://www.paginarural.com.br/> Acesso em 29/08/2008
3. ESTADOS UNIDOS. United States Department of Agriculture. USDA nutrient database for standard reference. Disponível em <<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>>. Acesso em 29/08/2008
4. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC no 269 de 22 de setembro de 2005. "Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais". Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.
5. OKADA, Isaura Akemi; DURAN, MC; BUZZO, M. L.; DOVIDAUSKAS, S.; SAKUMA, A. M.; ZENEON, O.. Validação e aplicação de metodologia analítica na determinação de nutrientes inorgânicos em arroz polido. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 27, n. 3, 492-497, jul.-set. 2007.
6. ZHONGKAI, Zhou; ROBARDS, Kevin; HELLIWELL, Stuart; BLANCHARD, Chris;. Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, v.37, n.8, p.849-868, 2002.
7. COLNAGO, L.A., ALMEIDA, F.C.L., VALENTE, A.P. Espectrometria de massa e RMN multidimensional e multinuclear: revolução no estudo de macromoléculas biológicas. *Química Nova na Escola*, v.16, p. 9-14, nov, 2002.
8. SKOOG, D. A., HOLLER, J.F., NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. Capítulo 19, quinta edição ed.; Porto Alegre: Bookman, 2002.
9. SILVA, VANÉZIA LIANE DA; Determinação estrutural de complexos Cd, Cu, Pb e Zn – DTPA: Infravermelho, RMN 13C e investigação teórica (DFT). Dissertação de mestrado em agroquímica, Universidade federal de Lavras, 2007.
10. SCHRIPSEMA J & VERPOORTE R. *Phytochemical Analysis*, 2: 155-162, 1991.
11. MARASCHIN, Renata dos Passos; Caracterização química de vinhos Cabernet Sauvignon produzidos na Serra Gaúcha (ênfase em compostos fenólicos). 2003. 116 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
12. RUTLEDGE, D. N. Characterization of water in agro-food products by time domain-NMR. *Food Control*, v. 12, n., p. 437 - 445, 2001.
13. EWING, Galen Wood. Métodos instrumentais de análise química. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1972. 2v.
14. ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química; questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 912p.

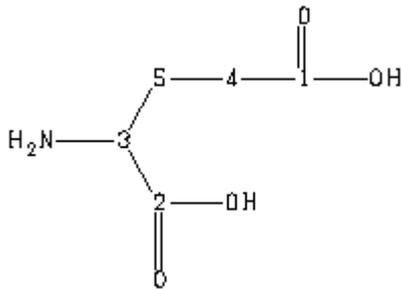
15. RIBEIRO, Fayene Zeferino. Avaliação da qualidade de frutas por RMN em baixa resolução. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2008.
16. AMARAL, Fabiana Mortimer. Uso da Espectroscopia de Ressonância magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C na Análise de Uvas e Vinhos Brasileiros. 2005. 164p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
17. EADS, T.M., BRYANT, R.G. High-resolution proton NMR spectroscopy of milk, orange juice, and apple juice with efficient suppression of water peak. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.34, n.5, p. 834 – 837, set/out 1986.
18. BOSCO, M., TOFFANIN, R., PALO, D., ZATTI, L., SEGRE, A. High-resolution ^1H NMR investigation of coffee. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.79, n6. p. 869 – 878, 1998.
19. CHARLTON, A., FARRINGTON, W.H.H., BRERETON, P. Application of ^1H NMR and multivariate statistics for screening complex mixtures: Quality control and authenticity of instant coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n.11, p. 3098 – 3103, 2002.
20. TAVARES, L. A. ; FERREIRA, M. M. C. ; FERREIRA, A. G. RMN de ^1H e análise de componentes principais na classificação de cafés. In: VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Maringá: 2002,. Livro de Resumos, p. 173 – 174.
21. GALL, G., COLQUHOUN, I. J., DEFERNEZ, M. Metabolite Profiling Using ^1H NMR Spectroscopy for Quality Assessment of Green Tea, *Camellia sinensis* (L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 52, n.4, p. 692 – 700, 2004.
22. CLAXSON, A. W.D., HAWKESB, G. E., RICHARDSON, D. P., NAUGHTON, D. P., HAYWOODAYB, R. M., CHANDE, C. L., ATHERTON, M., LYNCH, E. J., GROOTVELD M. C. Generation of lipid peroxidation products in culinary oils and fats during episodes of thermal stressing: a high field ^1H NMR study. *Federation of European Biochemical Societies Letters*, v. 355, n.1, p. 81 – 90, 1994.
23. WANASUNDARA, U. N., SHAHIDI, F., JABLONSKIB, C.R. Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, v. 52, n.3, p. 249 – 253, 1995.
24. VLAHOV, G. Application of NMR to the study of olive oils. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 35, n.4, p. 341 – 357, 1999.
25. BELTON, P. S., DELGADILLO, I., HELMES, E., NICHOLSON, J. K., SPRAUL, M. Use of high-field ^1H NMR spectroscopy for the analysis of liquid food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, n., p. 1483 - 1487, 1996.
26. GIL, A. M., DUARTE, I. F., DELGADILLO, I., COLQUHOUN, I. J., CASUSCELLI H. E., SPRAUL, M. Study of composition changes of mango during ripening by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n.5, p. 1524 - 1536, 2000.

27. CAMPO, G.; BERREGI, I.; CARACENA, R.; SANTOS, J. I. Quantitative analysis of malic and citric acids in fruit juices using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 556, n.2, p. 462-468, 2006.
28. BELTON, P. S.; DESGADILLO, I.; GIL, A. M.; ROMA, P.; CASUSCELLI, F.; COLQUHOUN, I. J. DENNIS, M. J. High-field próton NMR studies of apple juices. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 35, n.13, p. 52-60, 4 dez 1998.
29. MEIRA, F.; BUZETTI, S.; FREITAS, J.; ARF, O.; Sá, M. Resposta de dois cultivares de arroz à adubação nitrogenada e tratamento foliar com fungicidas. *Acta Scientiarum. Agronomy, Brasil* v.27, n.1, p.2123, 2008. Disponível em: <<http://www.periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciAgron/article/view/2123/1237>>. Acesso em: 18 mai. 2009.
30. TERRA DO ARROZ. Desenvolvido por Julio Alberto Nitzke e Aline Biedrzycki - ICTA /UFRGS, 2004. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus/terradearroz/> Acesso em: 04/08/2007.
31. CASTRO, E. da M. de; VIEIRA, N.R. de A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. da. Qualidade de grãos em arroz. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 30p. (Embrapa Arroz e Feijão. Circular Técnica, 34).
32. ALMEIDA, Paulo Nazareno Alvez; Principais tipos de arroz. Arroz brasileiro: Julho de 2002. Disponível em: <http://www.arroz.agr.br/site/artigos/020701.php> Acesso em 18/05/2009.
33. ABIAP – Associação brasileira das indústrias de arroz parboilizado – Parboilização do arroz. Disponível em: <http://www.abiap.com.br/index.php?area=saude&sub=processo> Acesso em: 17/05/2009.
34. JOSAPAR, Disponível em www.josapar.com.br. Acesso em 10/04/2009.
35. RODRIGUES, Christianne Elisabete da Costa. Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido. 04/05/2004 Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) , UNICAMP Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos. Campinas – SP 2004
36. TEK SENG RICE MILL. **Structure of a rice grain. 2005.** Disponível em: <http://www.teksengricemill.com/knowled/structure.htm> Acesso em 15/04/2009.
37. DORS, Giniani Carla; PINTO, Renata Heidtmann; BADIALE-FURLONG, Eliana. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online]. 2009, vol.29, n.1, pp. 219-224. ISSN 0101-2061.
38. VIEIRA, Débora C. et al. Caracterização físico-química em arroz e derivados de um variedade recomendada para plantio. XXI congresso de iniciação científica e tecnologia em engenharias – VI feira de protótipos. UNIJUÍ, 2006.
39. STORCK, Kátia Regina. Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos. Dissertação de mestrado. (Ciência e tecnologia de alimentos). UFSM. Santa Maria, 2004.

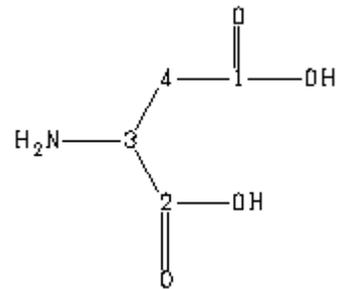
40. PINHEIRO, Alexandre Clemente; GAIDZINSKI, Roberta; SOUZA, Vicente Paulo de; Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM. 2007. Rio de Janeiro. UFRJ
41. SageVFoods. USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 13 (November 1999) WHITE MEDIUM GRAIN RICE Disponível em: <http://www.sagevfoods.com/MainPages/Rice101/Nutrition/RawRice/RawWhiteMedium.htm> Acesso em: 07/03/2008
42. UIEARA, Marina. Química orgânica e biológica. Florianópolis: LED, 2001. 188p.
43. RIBEIRO, Eliana Paula; SERAVALLI, Elisena A. G. Química de alimentos. São Paulo: Instituto Maua de Tecnologia, E. Blucher, 2004. 184p. ISBN 8521203268
44. SOAVE, Dayse; BASTOS, Cândido Ricardo; AZZINI, Luiz Ernesto and ZULLO, Marco Antônio Teixeira. Teor de amilose em genótipos de arroz. *Bragantia* [online]. 1995, vol.54, n.1, pp. 11-15. ISSN 0006-8705.
45. LEHNINGER, Albert L; NELSON, David L.; COX, Michael M . Principios de bioquímica. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
46. BOBBIO, Paulo A; BOBBIO, Florinda Orsatti. Química do processamento de alimentos. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Liv. Varela, 1995(reimpressão).
47. FENNEMA, Owen R. . Introduccion a la ciencia de los alimentos.. Barcelona, Espanha: Reverté, 1985. 2 v.
48. VOET, Donald; VOET, Judith G; PRATT, Charlotte W. Fundamentos de bioquímica. Porto Alegre: ARTMED, 2000. 1223 p. ISBN 8773076771
49. CORRADINI, Elisângela et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros* [online]. 2005, vol.15, n.4, pp. 268-273. ISSN 0104-1428.
50. WIKIPÉDIA. Desenvolvido pela Wikimedia Foundation. Apresenta conteúdo enciclopédico. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Amino%C3%A1cido&oldid=15455555>>. Acesso em: 10 Jun 2009
51. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. Química Orgânica. 7. Ed. Vol 2. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2002.
52. CAMPBELL, Mary K . Bioquímica. 3. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2000. 752p. ISBN 8573076763
53. MACHADO, Getúlio Costa; CHAVES, José B. P.; ANTONIASSI, Rosemar; COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ÓLEOS HIDROGENADOS DE COCO BABAÇU COMPOSIÇÃO EM *Revista Ceres*,. 53(308):463-470, 2006

54. WIKIMEDIA COMMOS. Desenvolvido pela Wikimedia Foundation. Apresenta conteúdo enciclopédico. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=Fatty_acids&oldid=19024420. Acesso: 10/06/2009.
55. WIKIPÉDIA. Desenvolvido pela Wikimedia Foundation. Apresenta conteúdo enciclopédico. Disponível em: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/archive/1/15/20050422120820!Oleic_acid_s_northand_formula.PNG Acesso em: 06/06/2009.
56. Knothe, G. and Kenar, J.A. Determination of the fatty acid profile by ¹H NMR spectroscopy. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 106, 88-96 (2004). Disponível em: <http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/1NMRquan/index.htm> Acesso em: 26/05/2009.
57. Pinheiro, Denise Maria et al. A química dos alimentos: carboidratos, lipídios, proteínas e minerais Maceió : EDUFAL, 2005. 52p. : il. - (Conversando sobre ciências em Alagoas) Disponível em: http://www.usinaciencia.ufal.br/docs/A_Quimica_dos_Alimentos.pdf
58. EMBRAPA – ARROZ E FEIJÃO. Cultivo do Arroz de Terras Altas no Estado de Mato Grosso – Pós colheita Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/pos_colheita.htm Acesso em: 19/05/2009.
59. PORTAL SAO FRANCISCO. ARROZ, DISPONÍVEL EM: <http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/arroz/arroz-3.php> ACESSO EM: 19/05/2009.
60. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6.ed.Rio de Janeiro: LTC, 2000. 406p
61. KROLOW, William da Silva; et al. Efeitos do teor de amilose sobre a estabilidade do amido resistente em arroz parboilizado durante o armazenamento. Anais, XVI Congresso de Iniciação Científica e IX Encontro de Pós-Graduação.UFPel. Novembro de 2007. Disponível em: http://www.ufpel.tche.br/cic/2007/cd/pdf/CA/CA_01958.pdf Acesso: 14/05/2009.
62. Spectral Database for Organic Compounds – SDBS. Desenvolvido por: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Disponível em: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng Acesso em: 12/06/2009.

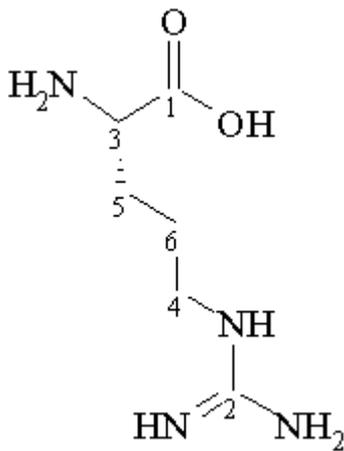
Anexo 1: Aminoácidos presentes no arroz com seus carbonos numerados para identificação nos espectros.



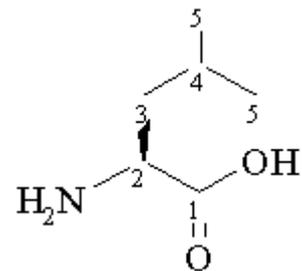
L-Ácido Glutâmico



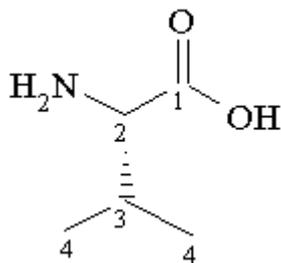
L-Ácido Aspártico



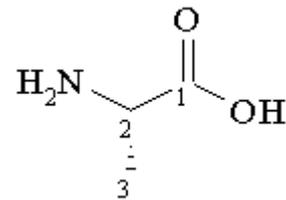
L-Arginina



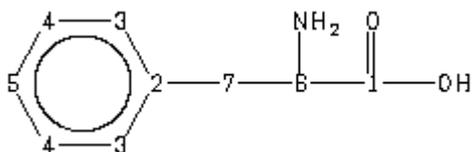
L-Leucina



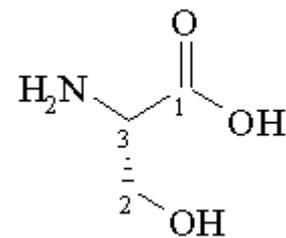
L-Valina



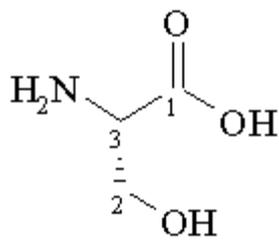
L-Alanina



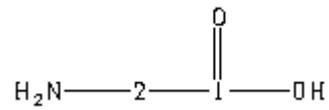
L-Fenilalanina



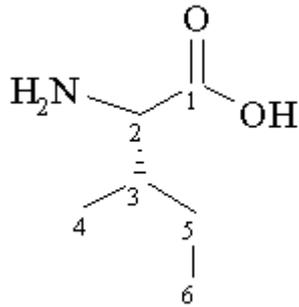
L-Serina



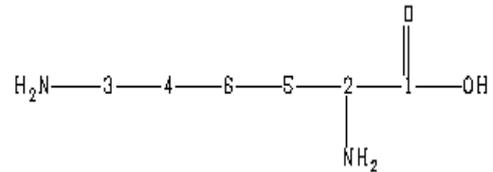
L-Prolina



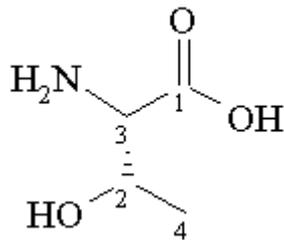
L-Glicina



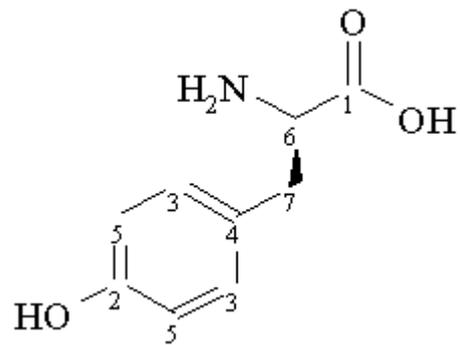
L-Isoleucina



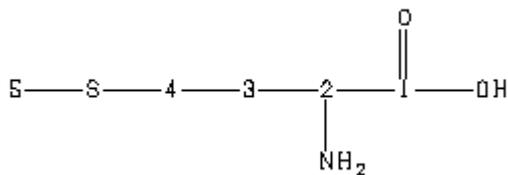
L-Lisina



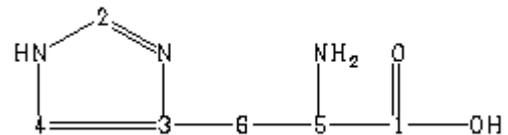
L-Treonina



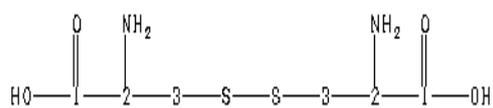
D-Tirosina



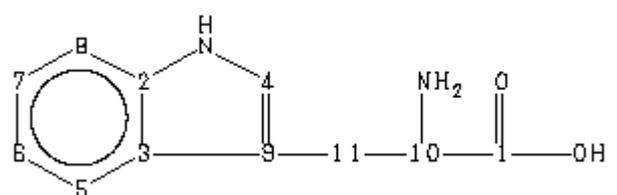
L-Metionina



L-Histidina



L-Cistina



L-Triptofano

Anexo 3: Dados retirados dos espectros de ^{13}C das amostras comparativas do grão de arroz *in natura*, branco e parboilizado e dos seus respectivos farelos.

Grão <i>in natura</i>		Arroz branco		Arroz parboilizado		Farelo do arroz branco		Farelo do arroz parboilizado	
12,44	47,03	12,33	49,43	13,24	62,82	13,27	61,56	11,14	47,62
21,63	47,21	14,42	49,64	22,44	63,23	19,94	61,67	13,28	47,83
21,73	47,25	19,43	51,72	24,80	67,91	22,56	62,14	18,15	48,04
22,44	47,32	19,86	54,70	25,35	70,12	14,83	63,21	18,23	48,12
22,54	47,42	22,44	59,24	25,36	70,56	25,02	64,68	18,69	48,25
24,00	47,46	22,55	60,42	26,97	70,69	26,97	68,15	19,03	48,33
24,37	47,63	23,61	61,03	29,07	71,78	29,09	70,08	22,56	48,47
24,55	47,67	23,72	62,18	29,18	72,03	29,26	70,55	22,96	50,52
24,81	47,84	24,15	62,20	29,19	72,68	29,29	70,67	24,85	55,19
25,18	48,06	24,81	62,90	29,29	73,21	29,29	70,67	24,85	55,19
25,36	48,27	25,23	63,25	29,53	73,45	29,57	71,79	25,12	56,26
25,36	48,27	25,36	63,35	29,54	73,68	31,89	72,26	25,35	56,98
26,12	48,48	25,98	64,07	29,57	74,49	34,06	72,68	25,96	62,15
26,17	52,75	26,45	65,05	31,89	75,12	47,19	73,13	26,93	63,21
26,93	60,32	26,53	66,22	34,91	76,86	47,40	73,69	26,97	63,94
26,98	61,04	26,98	66,34	41,79	76,93	47,62	75,11	29,02	64,64
28,24	61,47	27,18	66,62	47,17	78,08	47,83	76,85	29,05	68,13
28,33	62,07	28,15	67,51	47,38	78,09	47,83	76,85	29,05	68,13
28,47	62,22	29,06	67,80	47,60	82,60	48,04	76,92	29,15	70,13
28,47	62,22	29,16	68,63	47,81	85,12	48,11	92,78	29,29	70,67
28,60	62,43	29,29	69,80	48,24	92,44	48,25	97,03	29,44	71,27
28,63	62,88	29,44	70,17	48,45	92,78	48,33	115,66	29,57	71,79
28,71	63,24	29,53	71,34	53,48	97,04	48,46	129,71	31,48	72,68
28,76	69,36	29,60	72,05	60,98	104,13	55,16		31,89	73,68
29,04	70,17	30,22	72,44	61,57	127,88			32,06	76,84
29,05	71,22	30,33	72,68	61,69	129,71			33,72	115,71
29,14	71,87	30,46	73,22	62,17				34,31	127,87
29,28	72,03	30,32	73,22					36,24	129,70
29,47	72,41	30,71	73,47					37,36	129,74
29,47	72,66	30,76	73,85					47,19	130,11
29,51	73,22	31,48	74,39						
29,58	73,46	31,89	74,53					47,40	
29,58	73,46	32,65	74,64						
29,57	73,74	33,06	75,71						
30,67	74,55	33,74	78,17						
31,07	77,37	33,93	79,34						
31,48	78,18	34,60	83,78						
		34,90	93,61						

31,88	81,77	35,10	105,31						
32,93	82,58	35,77	129,05						
33,67	91,65	48,36	129,09						
33,74	103,33	48,57	130,87						
34,48	127,07	48,79	130,92						
46,40	127,10	49,00	175,40						
46,61	128,90	49,21							
46,82	128,95								