

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Pelotas
Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Tese

**Efeitos da intensidade de polimento e da parboilização em
parâmetros químicos e tecnológicos de arroz com pericarpo preto e
vermelho**

FLÁVIA FERNANDES PAIVA
Bacharel em Química de Alimentos
Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial

Pelotas, 2014

Flávia Fernandes Paiva

Bacharel em Química de Alimentos
Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial

**Efeitos da intensidade de polimento e da parboilização em
parâmetros químicos e tecnológicos de arroz com pericarpo preto e
vermelho**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de Orientação:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias –UFPEL-FAEM

Prof. Dr. Maurício de Oliveira –UFPEL-FAEM

Pesq. Dr. Jose Berrios - USDA

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P142e Paiva, Flávia Fernandes

Efeitos da intensidade de polimento e da parboilização em parâmetros químicos e tecnológicos de arroz com pericarpo preto e vermelho / Flávia Fernandes Paiva ; Moacir Cardoso Elias, Maurício de Oliveira, orientadores. — Pelotas, 2014.

137 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Oryza sativa. 2. Arroz pigmentado. 3. Compostos fenólicos. 4. Polimento. 5. Parboilização. I. Elias, Moacir Cardoso, orient. II. Oliveira, Maurício de, orient. III. Título.

CDD : 633.18

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Banca examinadora:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Prof.^a Dr. Ana Paula Wally

Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks

Prof.^a Dr. Márcia Arrocha Gularte

Dr. Rafael de Almeida Schiavon

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar uma vida com saúde e outros tantos privilégios, dentre os quais uma família unida e amorosa, além de representar a fé que necessito para trilhar o seu caminho e aproveitar as oportunidades dadas.

Aos meus pais, pelo exemplo de pessoas que são, por todos os valores a mim ensinados, pelo incentivo e apoio prestado em todos os momentos da minha formação para que eu fizesse sempre o melhor, e, principalmente, pelo amor incondicional que recebo deles, o que considero o maior aprendizado que carrego comigo.

A minha irmã, por ser minha melhor amiga e companheira, a pessoa que mais me dá força na vida.

Aos meus dindos, primos-irmãos e meu cunhado, que são minha segunda família, por todo incentivo e carinho recebido.

À doutora e amiga Dr^a. Sylvia Isaccson, pela amizade e por toda ajuda emocional, física e energética proporcionada.

Ao professor orientador Dr. Moacir Cardoso Elias, pela forma carinhosa com que abriu as portas do Laboratório de Grãos para mim e me conduziu ao longo destes anos de estudos, proporcionando-me muitas oportunidades e compartilhando comigo os seus conhecimentos e sua amizade, representando um exemplo de profissional e ser humano a ser seguido.

Ao professor co-orientador Dr. Maurício de Oliveira, pela amizade e pela forma dedicada e atenciosa com que prestou sua orientação nesta tese.

Ao co-orientador Dr. Jose de J. Berrios, por ter me recebido no Laboratório Processed Foods, em Albany/CA nos Estados Unidos, concedendo-me a incrível oportunidade de ampliar minha pesquisa, juntamente com as vastas experiências vividas e aprendidas durante os estudos no exterior.

Ao colega e amigo Nathan Vanier, pelo auxílio prestado durante todo o doutorado, além de ter sido o condutor da realização do sonho de estudar nos Estados Unidos e ter me acompanhado nessa experiência.

Ao amigo Dr. Rafael Schiavon, pela amizade e generosidade com que esteve à disposição todas as (diversas) vezes que solicitei a sua ajuda.

Aos queridos colegas que se tornaram grandes amigos, Vânia Pinto, Nelisa Lamase e Wagner da Silva, pelo companheirismo e todos os momentos vivenciados juntos, tornando mais agradáveis e divertidos estes anos de estudo.

A todos os colegas do Laboratório de Grãos que de alguma forma contribuíram com este trabalho e com o meu crescimento profissional e pessoal. Com certeza ficarão todos gravados na minha memória com a saudosa lembrança das experiências compartilhadas nessa importante etapa de minha formação.

A todos os professores do DCTA, em especial aos professores Dr. Alvaro Renato Dias, Dr. Manuel Schimmer e Dra. Márcia Gularte, pelos ensinamentos, auxílio, bom convívio e amizade.

Aos membros da banca de avaliação deste trabalho pelas contribuições prestadas de imenso valor para o aperfeiçoamento do meu estudo, além da cordialidade e dedicação desempenhada.

A todos os funcionários do DCTA pelo tratamento atencioso e gentil despendidos ao longo destes anos.

À UFPEL pela instituição séria que representa, onde tenho a honra de ter concluído toda minha formação acadêmica, tendo a oportunidade de me aprofundar nos estudos científicos e hoje o orgulho de receber da mesma o título de doutora.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro indispensável para a conclusão dos estudos realizados.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma com este trabalho.

“Tudo posso Naquele que me fortalece”
(Filipenses 4:13)

RESUMO

PAIVA, Flávia Fernandes. **Efeitos da intensidade de polimento e da parboilização em parâmetros químicos e tecnológicos de arroz com pericarpo preto e vermelho.** 2014. 137f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Devido a grande importância do arroz tanto no aspecto econômico quanto nutricional da população mundial e aos recentes estudos mostrando os benefícios a saúde proporcionada pelos grãos de arroz pigmentados devido à presença de compostos bioativos nas camadas periféricas da cariopse desses grãos neste trabalho o objetivo foi verificar os efeitos da intensidade de polimento (0, 4, 7, 10, 12 e 15%) e da parboilização nos grãos de arroz preto e vermelho sobre suas propriedades físicas, químicas e nutricionais. O arroz de pericarpo preto (PP) apresentou a camada periférica (pericarpo e aleurona) mais espessa que o arroz vermelho de pericarpo (PV). O aumento da intensidade de polimento reduziu os teores de proteínas, lipídeos, minerais, valor de “a”, valor de “b”, dureza, tempo de cocção, flavonóides e aumenta o valor de “L” e a adesividade de grãos de arroz pigmentados (PP e PV). O arroz PP apresentou antocianinas e o arroz PV apresentou proantocianidinas em seus pericarpos, que foram totalmente removidos com intensidade de polimento de 15%, sendo que atividade antioxidante dos grãos de arroz PV foi maior que no arroz PP, mesmo este possuindo maiores teores de compostos fenólicos totais. A parboilização reduziu os teores de proteínas e lipídeos nos grãos de arroz pigmentados e aumentou os seus pigmentos avermelhados, porém com maior intensidade no arroz PP. A parboilização aumentou o tempo de cocção do arroz PV e reduziu o tempo de cocção do arroz PP. A parboilização provocou grandes perdas de flavonóides e antocianinas no arroz PP e flavonóides e proantocianidinas no arroz PV em todas as intensidades de polimentos, ocorrendo também, reduções nos teores de compostos fenólicos totais e em suas capacidades antioxidantes, no entanto, aumentou nos grãos polidos com intensidades de polimento de 7 a 15%. O método de ABTS foi mais adequado para a determinação da capacidade antioxidante do que o método de DPPH para grãos de arroz pigmentados parboilizados.

Palavras-chave: *Oryza sativa*; arroz pigmentado, compostos fenólicos, polimento, parboilização

ABSTRACT

PAIVA, Flávia Fernandes. **Effects of degree of milling and of parboiling on chemical and technology parameters of black and red rice.** 2014. 137f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The great importance of rice for the economic and nutritional of the world population and recent studies showing the health benefits provided by pigmented rice grains due to the presence of bioactive compounds in its bran layer of caryopsis of these grains, this study aimed to characterize the grains of black rice and red subjected to different degree of milling (0, 4, 7, 10, 12 and 15%) and to verify the effects of parboiling process in grains of black and red rice subjected to different degree of milling on their physical, chemical and nutritional properties. The black rice had the thicker bran layer than red rice layer. Increased degree of milling reduces proteins, lipids, ash content, value of "a", value "b", hardness, cooking time, flavonoids content and increases value of "L" and the adhesion of pigmented rice. Black rice showed anthocyanins and red rice proanthocyanidins presented in its bran layer, where were totally removed with 15% of degree of milling. The antioxidant capacities of red rice was higher than black rice even with higher contents of phenolic compounds of black rice. The parboiling reduced proteins and lipids contents in pigmented rice and increased its reddish pigments, cooking time of the rice red rice and reduced the cooking time of black rice. The parboiling caused huge losses of flavonoids and anthocyanins in black rice and flavonoids and proanthocyanidins in red rice. Parboiling of pigmented rice reduces the phenolic compounds contents and their antioxidant capacity, however, it's increased with degree of milling from 7 to 15%. The method of ABTS was more effective than DPPH to determination of antioxidant capacity in pigmented parboiled rice.

Keywords: *Oryza sativa*; pigmented rice, phenolic compounds, milling, parboiled.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais estados produtores de grãos de arroz no Brasil.	20
Figura 2 – Consumo mundial de arroz beneficiado	21
Figura 3 - Consumo per capita de arroz.	21
Figura 4 - Estrutura anatomica de grãos de arroz.	22
Figura 5 - Estrutura dos ácidos fenólicos.	35
Figura 6 - Estrutura química dos principais flavonóides.	38
Figura 7 - Estrutura química geral da antocianidina	39
Figura 8 - Principais componentes do gama-orizanol	43
Figura 9 - Estrutura química dos tocoferóis e tocotrienóis.	45
Figura 10 - Grãos de arroz com pericarpo preto com diferentes intensidades de polimento.	57
Figura 11 - Grãos de arroz com pericarpo vermelho com diferentes intensidades de polimento.	57
Figura 12 - Isotermas de hidratação de grãos de arroz com pericarpo preto sob diferentes temperaturas de encharcamento (60, 65 e 70°C).	58
Figura 13 - Isotermas de hidratação de grãos de arroz com pericarpo vermelho sob diferentes temperaturas de encharcamento (60, 65 e 70°C).	58
Figura 14 – Fotografia de grãos de arroz com pericarpo preto parboilizados com diferentes intensidades de polimento.	60
Figura 15 – Fotografia de grãos de arroz com pericarpo vermelho parboilizados com diferentes intensidades de polimento.	60
Figura 16 - Efeitos do tempo e intensidade de polimento de arroz com pericarpo preto e vermelho	69
Figura 17 - Conteúdo de proteínas (A); lipídeos (B) e minerais (C) de arroz com pericarpo preto e vermelho em função da intensidade de polimento.	71
Figura 18 - Fotografia dos grãos de arroz pigmentado com diferentes intensidades de polimento.	75
Figura 19 - Perfil colorimétrico de arroz preto e vermelho em diferentes intensidades de polimento; (A) luminosidade; cromática “a” (B) e cromática “b” (C).	75
Figura 20 -Tempo de cocção do arroz preto e vermelho em função da intensidade de polimento.	77

Figura 21 - Perfil texturométrico do arroz com pericarpo preto e vermelho em função da intensidade de polimento. Dureza (A) e adesividade (B)	78
Figura 22 - Fitoquímicos em arroz com pericarpo preto e pericarpo vermelho em função da intensidade de polimento. (A) Flavonóides Totais; (B) Antocianinas totais e (C) Proantocianidinas totais.	81
Figura 23 - Compostos fenólicos em arroz com pericarpo preto e vermelho em função da intensidade de polimento; (A) Fenólicos Totais; (B) Fenólicos solúveis e (C) Fenólicos insolúveis.	86
Figura 24 - Capacidade Antioxidante em arroz preto e vermelho em função da intensidade de polimento; (A) DPPH Totais; (B) ABTS Totais; (C) DPPH solúveis; (D) ABTS solúveis; (E) DPPH insolúveis; (F) ABTS Insolúveis.	91
Figura 25 - Fotografia de grãos de arroz com pericarpo preto não parboilizados e parboilizados em diferentes intensidades de polimento	98
Figura 26 - Fotografia de grãos de arroz com pericarpo vermelho não parboilizados e parboilizados em diferentes intensidades de polimento	99
Figura 27 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpo preto integral e polido não parboilizado e parboilizado com foco em sua camada de aleurona.....	110
Figura 28 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpo vermelho integral e polido não parboilizado e parboilizado com foco em sua camada de aleurona.....	111
Figura 29 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpo preto e arroz com pericarpo vermelho não parboilizado e parboilizado com foco em seus endospermas.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais antocianidinas encontradas na natureza	39
Tabela 2 - Delineamento experimental para avaliar os efeitos da intensidade de polimento e do processo de parboilização de arroz preto e arroz vermelho sob suas propriedades física, química e nutricionais	55
Tabela 3 – Tempo de retenção e massa atômica dos padrões dos ácidos fenólicos individuais.....	67
Tabela 4 – Tempo de retenção e massa atômica dos padrões das antocianinas individuais.....	67
Tabela 5 – Teor de ácidos fenólicos individuais de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho, ambos na forma integral, de seus extratos solúveis e insolúveis .	89
Tabela 6 – Teor proteico de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento ...	94
Tabela 7 – Teor lipídico de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento ..	95
Tabela 8 – Teor de minerais de grãos de arroz com pericarpo preto e o vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	95
Tabela 9 – Luminosidade “L” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	99
Tabela 10 – Coordenada “a” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto e com pericarpo vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	99
Tabela 11 – Coordenada “b” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	100
Tabela 12 – Tempo de cocção de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	103
Tabela 13 – Dureza da avaliação de texturométrica de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	105

Tabela 14 – Adesividade da avaliação de texturométrica de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento	105
Tabela 15 – Amido resistente de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados integral (0%) e polido (12%)	107
Tabela 16 – Flavonóides totais de grãos de arroz com pericarpo preto e com pericarpo vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	113
Tabela 17 – Antocianinas totais de grãos de arroz com pericarpo preto e com pericarpo vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	114
Tabela 18 – Proantocianidinas totais de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	114
Tabela 19 – Compostos fenólicos totais, resultante do somatório dos compostos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	116
Tabela 20 – Compostos fenólicos solúveis totais de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	117
Tabela 21 – Compostos fenólicos insolúveis totais de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento.....	117
Tabela 22 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico total, resultante do somatório dos extratos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	121
Tabela 23 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico solúvel, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	121
Tabela 24 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico insolúvel, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	121

Tabela 25 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico total, resultante do somatório dos extratos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	122
Tabela 26 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico solúvel, de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	122
Tabela 27 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico insolúvel de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho não parboilizados e parboilizados avaliados em diferentes intensidades de polimento	123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Produção e consumo de arroz no mundo	20
2.2 Anatomia do grão de arroz	22
2.3 Composição química e compostos bioativos de arroz	25
2.3.1 Composição química	25
2.3.1.1 Carboidratos	25
2.3.1.2 Proteínas	27
2.3.1.3 Lipídeos	29
2.3.1.4 Minerais	31
2.3.1.5 Vitaminas	32
2.3.2 Composto bioativos	34
2.3.2.1 Composto bioativos hidrossolúveis (ácidos fenólicos, flavonóides e proantocianidinas)	34
2.3.2.2 Compostos biativos lipossolúveis (Orizanol e Tocóis)	41
2.4 Processamento	46
2.4.1 Parbolização	46
2.4.2 Polimento	50
3 MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1 Material	54
3.2 Métodos	54
3.2.1. Delineamentos Experimentais	54
3.2.2 Preparo das amostras	56
3.2.2.1 Processo convencional	56
3.2.2.2 Processo de parboilização	57
3.2.2.3 Moagem	60
3.2.3 Avaliações	60
3.2.3.1 Composição Centesimal	60
3.2.3.2 Cor	61
3.2.3.3 Tempo de cocção	61
3.2.3.4 Propriedades de textura	61

3.2.3.5 Amido Resistente	62
3.2.3.6 Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	62
3.2.3.7 Flavonóides e proantocianidinas totais	63
3.2.3.8 Antocianinas totais	64
3.2.3.9 Composto fenólicos totais	64
3.2.3.9.1 Extração de compostos fenólicos.....	64
3.2.3.9.3 Determinação de compostos fenólicos totais	65
3.2.3.10 Determinação de composto fenólicos individuais e antocianinas individuais	65
3.2.3.11 Capacidade Antioxidante	67
3.2.3.11.1 DPPH	67
3.2.3.11.2 ABTS.....	68
3.2.3.12 Análise Estatística	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1. Estudo 1- Propriedades físico-químicas e nutricionais de grãos pigmentados submetidos a diferentes intensidades de polimento	69
4.1.1 Relação entre o tempo e intensidade de polimento de arroz pigmentado.	69
4.1.2 Relação entre a intensidade de polimento e o teor de proteínas, lipídeos e minerais de arroz pigmentado.....	70
4.1.3 Relação entre a intensidade de polimento e o perfil colorimétrico de grãos moídos de arroz pigmentado.....	74
4.1.4 Relação entre a intensidade de polimento e o tempo de cocção de grãos de arroz pigmentado	77
4.1.5 Relação entre a intensidade de polimento e as propriedades de textura dos grãos de arroz pigmentados.....	78
4.1.6 Relação entre a intensidade de polimento e a concentração de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em grãos de arroz pigmentados.....	80
4.1.7 Relação entre a intensidade de polimento e a concentração de fenóis totais.....	85
4.1.8 Caracterização dos ácidos fenólicos individuais	89
4.1.9 Relação entre a intensidade de polimento e a capacidade antioxidante...	90

4.2 Estudo 2 Efeitos da parboilização e da intensidade de polimento nos metabólitos primários e secundários, parâmetros de cor, textura e cocção de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho	94
4.2.2 Teores de proteínas, lipídeos e minerais de grãos arroz pigmentado parboilizados	94
4.2.2 Perfil colorimétrico de grãos moídos de arroz pigmentado parboilizados ..	98
4.2.3 Tempo de cocção de grãos de arroz pigmentado parboilizados	102
4.2.5 Propriedades de textura dos grãos de arroz pigmentados parboilizados	105
4.2.5 Amido resistente dos grãos de arroz pigmentados parboilizados	107
4.2.6 Micrografia de microscópio eletrônico de varredura dos grãos de arroz pigmentados parboilizados.....	109
4.2.7 Concentração de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em grãos de arroz pigmentados parboilizados.....	113
4.2.8 Concentração de fenóis totais em grãos de arroz pigmentados parboilizados	116
4.2.8 Capacidade antioxidante de grãos de arroz pigmentados parboilizados	120
5. CONCLUSÕES	126
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

1 INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos principais cereais consumidos no mundo, considerado fonte básica de energia para mais de 2/3 da população mundial. A preferência de consumo de uma determinada variedade de arroz depende muito da tradição cultural de cada região, e pode estar associada com o teor de amilose dos grãos. Independentemente da amilose, o arroz mais consumido é o arroz branco convencional polido, que é industrialmente beneficiado pela remoção de 7 a 12% da fração do farelo. O processo de polimento remove a maior parte das fibras e lipídeos contidos no grão, melhorando suas propriedades sensoriais e sua estabilidade perante o armazenamento. Atualmente grãos de arroz pigmentados, como o arroz preto, vermelho e dourado, tem recebido maior atenção dos consumidores que buscam uma alimentação mais saudável. Os efeitos benéficos desses grãos pigmentados são atribuídos a presenças de compostos fenólicos que apresentam atividades antioxidantes, anticarcinogênicas, antialérgica, anti-inflamatória, antiaterosclerolemica e hipoglicêmica.

Os compostos fenólicos no grão de arroz estão principalmente distribuídos no seu pericarpo, que corresponde de 2 a 3% da cariopse do grão. Esses compostos podem ser separados em três principais grupos: ácidos fenólicos, flavonóides e proantocianidinas. Os ácidos fenólicos podem ser encontrados no grão de arroz na forma solúvel (conjugados a glicosídeos) ou na forma insolúvel (ligados a porções estruturais do grão).

Esses ácidos fenólicos são encontrados em grãos de arroz de pericarpo pigmentado, como o preto e vermelho, e em arroz de pericarpo não pigmentado, como o arroz branco. Diferentemente de frutas e vegetais, os grãos de arroz apresentam altas concentrações de ácido ferúlico, composto com grande pontencial anti-inflamatório. O principal flavonóide encontrado em arroz de pericarpo preto são as antocianinas, onde cianidina-3-glicosídeo e peonidina-3-glicosídeo são as principais verificadas neste grão. Tanto a cianidina-3-glicosídeo como a peonidina-3-glicosídeo são potencialmente bloqueadoras no processo de iniciação de tumores promotores de metástase. Por outro lado, em grãos de arroz de pericarpo vermelho o principal fenólico presente são as proantocianidinas, também conhecidas como taninos condensados, que são considerados o composto com maior capacidade antioxidante neste grão.

Estudos têm sido conduzidos com objetivo de quantificar compostos fenólicos em grãos de arroz pigmentados de diferentes cultivares. No entanto, pouco se sabe sobre sua presença em grãos submetidos a diferentes intensidades de remoção de farelo e nem como ocorre a sua distribuição no interior do grão. Embora o arroz integral apresente maiores benefícios à saúde dos consumidores, por apresentar maiores concentrações de minerais, vitaminas e proteínas e também mais substâncias bioativas com propriedades antioxidantes, ainda existe certa rejeição a este grupo de arroz, principalmente dos grãos de arroz pigmentados, visto que mundialmente os consumidores estão habituados a consumirem arroz branco polido.

A parboilização do arroz é um processo que além da estabilização enzimática, proporciona a migração de alguns constituintes para o interior dos grãos, aumentando seu valor nutritivo. Porém, pouco se conhece sobre os efeitos do processo de parboilização em grãos de arroz pigmentados e como ocorre a migração dos seus constituintes para o interior do grão posterior a esse processo. Por isso a parboilização aparece como alternativa para incremento do valor nutritivo e da vida útil dos grãos de arroz pigmentados.

Assim objetivou-se verificar os efeitos das intensidades de polimento (0, 4, 7, 10, 12 e 15%) e da parboilização nos grãos de arroz preto e vermelho sobre suas propriedades físicas, químicas e nutricionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção e consumo de arroz no mundo

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, ficando atrás, apenas, do milho e do trigo (FAO, 2013). A origem do arroz é tão antiga que não se sabe ao certo, a época em que o homem começou a cultivá-lo (EMBRAPA, 2002).

No mundo existem mais de vinte espécies de arroz, onde apenas duas, a *Oryza sativa* e a *Oryza glaberrima*, são cultivadas (CHAUDHARY, 2002). Esta tem seu cultivo mais restrito, cultivado, principalmente, na África, já a espécie *Oryza sativa* é difundida em toda a parte do mundo, sendo a mais produzida e consumida (IRRI, 2013).

A produção do arroz ocorre nos cinco continentes, no entanto, 95% do arroz é produzido e consumido na Ásia, sendo a China o maior produtor, seguido por Índia e Bangladesh.

O Brasil ocupa a nona posição em termos de produção no mundo, sendo o maior produtor fora da Ásia. Em 2003/2004, foi o primeiro país a atingir autossuficiência na produção de arroz e hoje tanto exporta como importa (FAO, 2013, IRRI, 2013). Embora o arroz seja uma cultura comum em todo o país (Figura 1), a produção está concentrada no sul, sendo os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina responsáveis por aproximadamente 75% da produção deste cereal (MAPA, 2013).

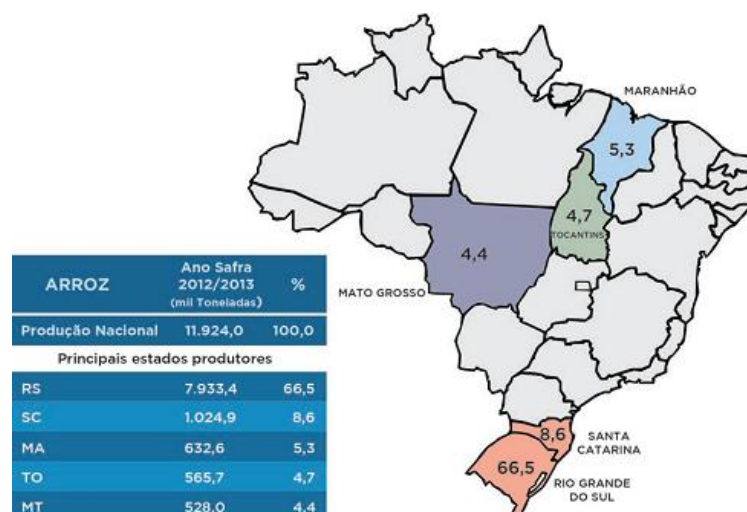


Figura 1 - Principais estados produtores de grãos de arroz no Brasil.
Fonte: Conab, 2013.

O consumo mundial de arroz cresce cerca de 2% ao ano (Figura 2). China e Índia, além de maiores produtores de arroz são, também, os maiores consumidores, representando mais de 50% do consumo mundial (FARSUL, 2012). Na Ásia, o consumo per capita de arroz beneficiado é, em média, de 100 Kg. habitante. ano⁻¹. Já no Brasil (Figura 3) esse consumo fica na média de 45 Kg.habitante.ano⁻¹ (EMBRAPA, 2013).

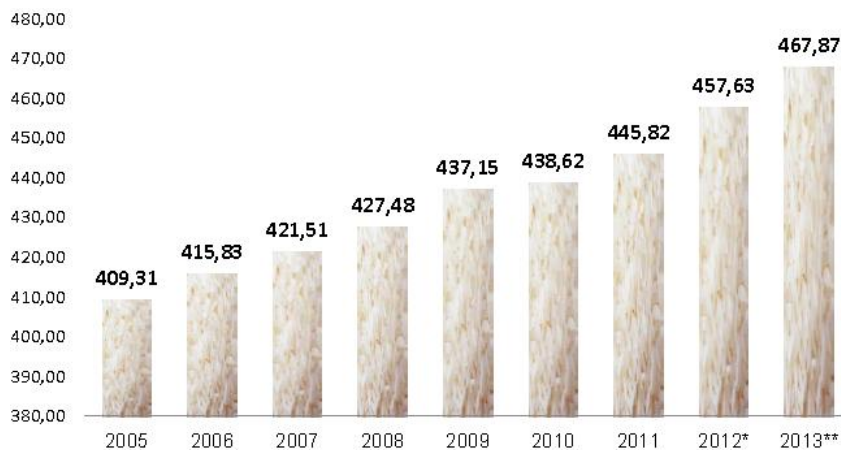


Figura 2 – Consumo mundial de arroz beneficiado, em milhões de toneladas

Fonte: Farsul 2012 (*) Estimativa United State Department of Agriculture (USDA) (**) Previsão USDA.

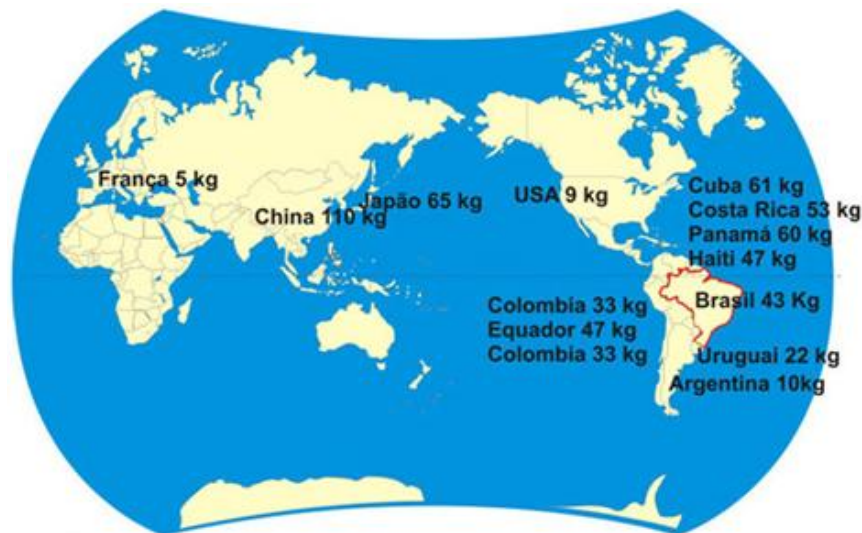


Figura 3 - Consumo per capita de arroz.
Fonte: Embrapa, 2013.

As variedades de arroz mais consumidas no mundo são aquelas que apresentam pericarpo pouco pigmentados. Segundo Oki et al. (2002) mais de 85% do arroz consumido é o que dá origem ao arroz “branco”. Estas variedades foram

selecionadas no passado devido a sua aparência e até hoje o consumo de arroz com pericarpo não pigmentado é mais difundido. No entanto, existem diversas variedades que apresentam o pericarpo pigmentado, como arroz vermelho e arroz roxo/preto, que embora tenham sido cultivados por um longo tempo na Ásia apresentavam-se restritos nessa região. Hoje em dia, essas variedades vêm recebendo grande atenção devida suas inúmeras propriedades funcionais (FINOCCHIARO et al., 2007; FINOCCHIARO et al., 2010).

2.2 Anatomia do grão de arroz

O grão de arroz (Figura 4) consiste em uma estrutura que compreende a casca e a cariopse (NGUYEN, 2002). O termo cariopse refere-se ao fruto do arroz, que quando maduro apresenta uma estrutura externa, fina e seca, chamada de pericarpo e apresenta, também, uma estrutura volumosa chamada de endosperma que possui uma camada externa de células de aleurona e um embrião. A casca do arroz fornece proteção contra fungos e insetos e também é a estrutura responsável pela regulação do equilíbrio hídrico durante o desenvolvimento do grão, além de limitar o tamanho da cariopse (KRISHNAN e DAYANANDAN, 2003).

A casca do arroz compreende de 16 a 28% da massa do grão de arroz (base seca). Já a cariopse, sua distribuição de massa, abrange pericarpo que perfaz de 2 a 3%, aleurona mais tegumento e nucela contribuem com 4-6% do grão, embrião de 2 a 3% e a maior porção pertence ao endosperma que corresponde entorno de 90% da cariopse de arroz, em massa seca (ZHOU et al., 2002).

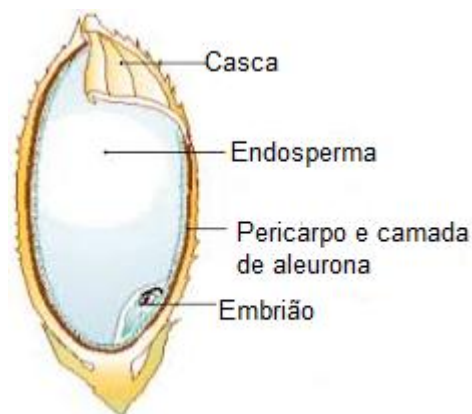


Figura 4 - Estrutura anatomica de grãos de arroz.

Por ser um material de proteção da cariopse do arroz, a casca consiste em um material fibroso, formado principalmente por celulose, hemicelulose e lignina,

como material orgânico, e contém alto teor de cinzas, formada principalmente por silício (CHAVES et al., 2009).

A casca do arroz também apresenta alta concentração de compostos fenólicos, apresentando conseqüentemente alta capacidade antioxidante (LEE et al., 2003; JEON et al., 2006; BUTSAT e SIRIAMORNUN, 2010). Assim, além de produzir energia, através da sua queima, a casca de arroz também pode ser utilizada em diversas outras aplicações de produtos não comestíveis (RAMARATHNAM et al., 1988).

O farelo de arroz é a porção do grão que inclui o pericarpo, camada de aleurona e embrião, representando cerca de 10% da cariopse. Lipídeos, vitaminas, minerais e fibras estão, principalmente, concentrados no farelo de arroz. É a partir do farelo de arroz que é extraído o seu óleo, com rendimento de 16 a 22%. Este contém uma considerável quantidade de ácidos graxos essenciais, formado principalmente por ácidos graxos insaturados (ABDUL-HAMID et al., 2007). É nessa porção também que estão localizados os principais fitoquímicos presentes no arroz (ITANI et al, 2002; LAMBERTS et al, 2007; MIN et al, 2012).

O farelo de arroz é uma fonte riquíssima de compostos que apresentam propriedades funcionais com alta capacidade antioxidante (AGUILAR-GARCIA et al., 2007; BUTSAT et al., 2010; LAOKULDILOK et al., 2011). Estão presentes ésteres do ácido ferúlico (conhecidos como orizanol), compostos fenólicos, em especial os ácidos fenólicos (ácido ferúlico, *p*-cumárico e diferulatos), e os tocoferóis e tocotrienóis, que são análogos da vitamina E (NICOLSI et al., 1994; NORTON, 1995; ADOM e LIU, 2002; BUTSAT e SIRIAMORNUN, 2010).

Além desses compostos que estão presentes em todas as variedades de arroz, existem outros compostos que estão presentes apenas em grãos de arroz que possuem o pericarpo pigmentado. Nesses grãos, dependendo da coloração do pericarpo e da sua cultivar podem ser encontrados antocianinas, proantocianidinas, carotenóides, e alguns ácidos fenólicos diferentes dos encontrados nos grão com pericarpo que não apresentam coloração (NAKORNRIAB et al., 2008; FINOCCHIARO et al., 2010).

Os pigmentos presentes no grão de arroz estão concentrados em sua superfície. Segundo Lamberts et al. (2007) os pigmentos no grão de arroz diminuem da superfície para o endosperma e os pigmentos amarelos e vermelhos estão concentrados na porção do farelo. No arroz preto, as antocianinas, que são as

principais responsáveis pela presença de cor desse grão, estão localizadas na fração do farelo (KONG e LEE, 2010). Assim como no arroz preto, o arroz vermelho também apresenta maior concentração de compostos responsáveis pela coloração do grão em sua superfície, só que no caso deste é devido à presença de proantocianidinas (GUNARATNE et al., 2013).

O endosperma, que representa em torno de 90% da cariopse do grão (base seca) é formado, principalmente, por carboidratos, na forma principalmente de amido, e por proteínas. No arroz polido, entorno de 90% de sua matéria seca é composta por amido (BAO et al., 2004). A proteína presente no grão de arroz está fortemente associada aos grânulos de amido o que dificulta a extração do mesmo (CARDOSO et al., 2006).

Com o polimento do grão de arroz integral ocorre uma grande redução nos conteúdos de lipídeos, minerais, fibras, havendo também certa redução no conteúdo de proteínas (porém menos pronunciado) e assim aumentando a proporção de amido no grão (MONKS et al., 2013).

Lamberts et al. (2007) atribuíram que a partir de 9% de polimento, ou seja, após uma remoção de nove por cento de farelo, já é considerado a fração do endosperma do grão de arroz. Sendo que os mesmos autores dividiram o endosperma em diferentes frações, endosperma exterior (9 a 15%), endosperma médio, ou fração do meio (15 a 25%) e a partir de 25% de remoção de farelo é considerado núcleo do endosperma ou fração interna.

O endosperma do grão de arroz não apresenta compostos pigmentados, como antocianinas e carotenóides, estando os pigmentos distribuídos na camada externa desse grão (LAMBERTS et al., 2007). Assim, mesmo nos grãos de arroz de pericarpo pigmentado preto e vermelho, o seu endosperma (porção interna do grão) apresenta coloração branca, assim como em grãos de arroz não pigmentado (ITANI et al., 2002).

As características de cocção, como tempo de cocção e a textura dos grãos de arroz, são extremamente influenciadas pela composição e estrutura do amido, localizado principalmente no endosperma do grão de arroz (ZHU et al., 2012). Quanto maior a porção de endosperma amiláceo no grão de arroz (grãos mais polidos) menor o tempo ótimo de cocção dos grãos (MOHAPATRA e BAL, 2006).

Kong e Lee (2010) estudaram o conteúdo de polifenóis em diferentes porções do grão de duas cultivares de arroz com pericarpo preto e verificaram que a porção

do endosperma das duas cultivares apresentaram concentrações muito baixas de polifenóis, cerca de 40 e 50 vezes menores que o conteúdo de polifenóis totais na porção de farelo dessas duas variedades de arroz preto.

2.3 Composição química e compostos bioativos de arroz

2.3.1 Composição química

2.3.1.1 Carboidratos

A composição química de grãos de arroz varia muito, dependendo, principalmente, de fatores genéticos, ambientais e agronômicos (SINGH et al., 2011). O amido, principal carboidrato de reserva dos vegetais, é o principal carboidrato encontrado no arroz. No grão de arroz polido o amido pode perfazer até 90% do peso seco desse cereal, estando majoritariamente concentrado no seu endosperma (ZHOU et al., 2002).

Nas camadas periféricas do arroz, porção do farelo (pericarpo, camada de aleurona e gérmen), os principais carboidratos presente no grão de arroz são as fibras, onde estão incluídas, celulose, hemicelulose e ligninas, além de apresentar outros carboidratos em pequenas concentrações (LIU, 2007; WALTER, MARCHEZAN e AVILA, 2008). O conteúdo de fibras varia dependendo do cultivar de arroz, como também, pelo processamento utilizado, sendo que o processo de parboilização pode incrementar o conteúdo de fibras no grão, porém o seu polimento provoca a redução desse constituinte (HELBIG, 2007; SAVITHA e SINGH, 2011; SOMPONG et al., 2011).

O amido por ser o mais abundante constituinte do grão, exerce grande influência sobre as propriedades nutricionais, principalmente sobre as características de cocção, como textura e tempo de cocção (SINGH et al., 2011).

O amido é um polímero de reserva dos vegetais, que encontra-se localizado no interior de pequenos grânulos, que variam em forma e tamanho, dependendo da origem botânica que foi extraído. Este é composto por duas macromoléculas, a amilose e amilopectina, em quantidades que variam com a natureza e o grau de maturação do vegetal (ORDOÑEZ et al., 2009; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009).

No grão de arroz os grânulos de amido são muito pequenos, em comparação com outras fontes, medindo de 3 a 8 μm , apresentam-se no formato poligonal de formas irregulares (ZHOU et al., 2002).

A proporção de amilose e amilopectina no grão de arroz variam nos diferentes cultivares. Os teores de amilose podem variar de 1% a 37% e são classificados em quatro grupos de acordo com o teor: ceroso (pouco ou nenhum teor de amilose), baixo teor de amilose (12-20%), conteúdo intermediário de amilose (20-25%) e alto teor de amilose (maior que 25%) (SINGH et al., 2011; ZAVAREZE e DIAS, 2012).

A amilose é um polímero, principalmente linear, formada por unidade de D-glicopirranose unidas através de ligações α -1,4. Já a molécula de amilopectina consiste em um polímero altamente ramificado, também formadas por unidades de D-glicopirranose, no entanto, essas ramificações são conectadas através de ligações α -1,6 enquanto que as partes da molécula que possuem estrutura linear, as ligações entre as unidades de glicoses também ocorrem através de ligações α -1,4. No grânulo de amido, essas duas macromoléculas estão associadas paralelamente por pontes de hidrogênio formando anéis com estruturas semicristalinas, já que apresentam uma parte cristalina e outra amorfa. A parte ramificada da amilopectina é responsável pelas zonas cristalinas, alternadas com zonas amorfas, que são as regiões menos densas do grânulo (ZHOU et al., 2002; SINGH et al., 2011; ZAVAREZE e DIAS, 2012).

O conteúdo de amilose no grão de arroz exerce extrema influência sobre as propriedades de textura (principalmente adesividade) e no comportamento do grão durante a cocção. Arroz com alto teor de amilose possui dificuldade de absorverem água durante a cocção dos grãos, além de reter com maior dificuldade a água no interior do grão. Já os cultivares de arroz de baixa amilose são os preferidos pelos orientais, já que apresentam grãos pegajosos, úmidos e macios após a cocção (GULARTE, 2012).

O teor de amilose também tem correlação com o teor de amido resistente em arroz, ou seja, quanto maior o teor de amilose também maior será o teor de amido resistente (HELBIG, 2007).

O processo de polimento de grão de arroz resulta na remoção de suas camadas externas reduzindo o conteúdo de fibras, lipídeos, proteínas e minerais, no entanto, aumentando do conteúdo de amido. Assim, o teor de amilose de arroz polido é maior que o teor desse constituinte no grão integral (MONKS et al., 2013).

A parboilização do arroz provoca alterações na estrutura do amido devido aos fenômenos de gelatilização e retrogradação que ocorrem nesse processo. Com isso ocorre o desaparecimento das zonas cristalinas, estrutura organizada, havendo a

perda da birrefringência, ocorrendo uma total reestruturação do grão. Assim ocorrem alterações em diversas características do grão de arroz devido às modificações ocorridas no amido proporcionada pelo tratamento hidrotérmico, como maior resistência a quebra durante o polimento, maior dureza e maior tempo de cocção desse grão (WARD et al., 2014).

2.3.1.2 Proteínas

As proteínas são o segundo nutriente mais abundante na cariopse de arroz, inferior apenas para os carboidratos. O conteúdo proteico no grão de arroz integral está compreendido entre 8-9%, dependendo de distintos fatores como diferenças varietais, condições de cultivo, como por exemplo, a quantidade de nitrogênio no solo e aplicação de fertilizantes, período de maturação da planta e radiação solar, além das condições de processo, como o polimento do grão (CASTRO et al., 1999; KENNEDY, BURLINGAME e NGUYEN, 2002; LAMBERT et al., 2007; GUNARATNE et al., 2013).

Embora o arroz, assim como os outros cereais, sejam limitante no aminoácido lisina, esse cereal apresenta um bom balanceamento no perfil de seus aminoácidos, contendo oito dos aminoácidos essenciais, que são necessários para a nutrição humana, além de apresentar o maior conteúdo de lisina quando comparados com outros cereais como trigo, milho e sorgo (CASTRO et al., 1999; GURANATNE et al., 2013).

No Brasil, geralmente o arroz é consumido juntamente com as leguminosas, como o feijão, que apresentam um bom conteúdo de lisina, enquanto que o arroz apresenta maiores concentrações de aminoácido sulfurado como a metionina. Assim, o consumo de arroz e feijão, quando consumido juntamente, proporciona um bom balanço de aminoácidos (CASTRO et al., 1999).

Gunaratne et al. (2013) estudaram o perfil de aminoácidos em variedades de arroz com pericarpo vermelho e variedades de arroz com pericarpo marrom-claro (arroz branco convencional) e verificaram que o aminoácido mais abundante foi o ácido glutâmico enquanto que a histidina foi o aminoácido encontrado em menor concentração, para todas as variedades estudadas. Os autores também verificaram que o teor de lisina variou de 0,25 para 0,37% e que as variedades de arroz com pericarpo vermelho apresentaram maior teor de lisina que os grãos com pericarpo marrom-claro.

A principal proteína do arroz é a orizenina, que pertencem a classe das glutelinas, proteínas solúveis em soluções ácidas e básicas, que perfaz cerca de 80% das proteínas no grão de arroz. No entanto, prolaminas, globulinas e albuminas também são encontradas no arroz em menores concentrações (MARTIN e FITZGERALD, 2002).

No grão de arroz as proteínas estão fortemente ligadas ao grânulo de amido, assim a extração deste é uma operação mais difícil que em outras fontes vegetais. Os principais métodos que vem sendo utilizados para a extração de amido de arroz são os métodos alcalinos, detergentes e enzimáticos (ZAVAREZE e DIAS, 2012).

A distribuição de proteínas no grão de arroz não é uniforme, apresentando variações de seu conteúdo nas diferentes porções do grão de arroz. Lamberts et al. (2007) estudaram o conteúdo de proteínas nas diferentes porções do grão de arroz e verificaram que o maior conteúdo proteico encontra-se no seu endosperma (57%).

O processo de polimento em grãos de arroz provoca redução no conteúdo de proteínas no arroz, visto que na porção do farelo de arroz também são encontradas proteínas. Monks et al. (2013) verificaram uma redução de 11,76% no conteúdo de proteínas quando o arroz integral foi polido com intensidade de 8% de polimento.

O conteúdo de proteínas em grãos de arroz influencia nem suas propriedades de cocção, principalmente, na textura dos grãos cozidos. As proteínas competem com o amido pela água utilizada durante o cozimento, ou seja, quanto mais proteínas maior será essa competição. Essas se ligam com a água de cocção e assim menos água fica disponível para que ocorra a gelatinização do amido, proporcionando um grão mais duro (MARTIN e FITZGERALD, 2002; XIE et al., 2008).

Heinemann et al. (2005) compararam a composição centesimal entre grãos de arroz parboilizado e não parboilizado nas formas integrais e polidos e não observaram diferença significativa nos teores de proteínas quando comparado o grão parboilizado com o grão não parboilizado. No entanto, esses pesquisadores verificaram que o polimento resulta na redução no teor de proteínas.

Dors, Pinto e Badiale-Furlong (2009) relatam que as condições de processo utilizados na parboilização de grãos de arroz podem afetar o conteúdo proteico do arroz parboilizado. Assim, tempos de maceração e autoclavagem mais prolongados resultam em incremento do conteúdo proteico de grãos de arroz parboilizados.

2.3.1.3 Lipídeos

O grão de arroz integral apresenta de 2 a 3% de óleo em sua composição. Os lipídeos presentes no grão de arroz estão principalmente localizados no embrião (gérmen), contendo em torno de 21% de óleo (MOONGNGARMA, DAOMUKDA e KHUMPIKA, 2012). O embrião, juntamente com o pericarpo e camada de aleurona, compõem a porção do farelo de arroz, que são removidos na operação de polimento para a obtenção do grão polido a partir do integral. Por conter alta concentração de óleo no farelo de arroz, este é utilizado como matéria-prima, sendo co-produto da indústria arroseira para produção de óleo de arroz (PESTANA et al, 2009).

Cooper e Siebenmorgen (2007) estudaram a correlação entre a intensidade de polimento e o teor de lipídeos em grãos de arroz e verificaram que ocorre uma diminuição linear de lipídeos à medida que é intensificado a operação de polimento do grão.

Payakapol et al. (2011) estudaram a influência da intensidade de polimento na composição química de arroz Jasmine realizando polimentos de até 10,9% (perda de massa) nos grãos de arroz. Esses pesquisadores verificaram uma variação no teor de lipídeos de 2,92 a 0,63% (variação entre o grão integral e o grão polido na intensidade máxima estudada), demonstrando que os lipídeos nos grãos de arroz estão principalmente concentrados na porção externa do grão.

O óleo de arroz bruto é composto principalmente por matérias saponificáveis, como os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e ceras, que compõem de 90 a 96% dos lipídeos do arroz. Os outros componentes do óleo de arroz são compostos pelos materiais insaponificáveis, como os esteróis, tocoferóis, tocotrienóis e alcoóis triterpênicos (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Nos grãos os lipídeos estão localizados dentro de células, chamadas “corpos lipídicos” ou esferossomos, o que torna a extração de óleo mais difícil devido à inacessibilidade dos solventes penetrarem nessas células. Em uma extração sob condições normais, os lipídeos presentes no arroz são majoritariamente triglicerídeos, que são divididos em duas categorias: os lipídeos livres, que são extraíveis com éter, e os lipídeos ligados, que são extraíveis com soluções alcoólicas aquecidas. Os lipídeos livres são aqueles que estão distribuídos nos grãos, mas principalmente concentrados no seu farelo. Já os lipídeos ligados estão localizados dentro do grânulo de amido, onde estão complexados com a amilose (ZHOU et al., 2002; ABDUL-HAMID et al., 2007).

O óleo de arroz apresenta uma excelente composição de compostos que proporcionam benefícios para a saúde, os chamados compostos nutracêuticos. Estes possuem a complexa mistura de ésteres do ácido ferúlico com esteróis e álcool triterpénico, também chamado de orizanol, os tocóis, que apresentam atividade vitamínica (vitamina E), que são conhecidos como tocoferol e tocotrienol, além de conter ácido linolênico que é um ácido graxo essencial (CHEN e BERGMAN, 2005; YU et al, 2007; YOSHIDA, TOMIYAMA e MIZUSHINA, 2010; MOONGNGARMA, DAOMUKDA e KHUMPIKA, 2012; MONKS et al., 2013).

Yoshida et al. (2011) avaliaram farelo de arroz de cinco cultivares diferentes de arroz quanto ao perfil lipídico e verificaram em todos os cultivares que a composição de lipídeos na fração do farelo foi muito semelhante, havendo o predomínio de triacilglicerol (85-86%), seguido pela presença de fosfolipídeos (6,5-6,7%) e ácidos graxos livres (4,2-4,6%).

A composição de ácidos graxos no óleo de arroz varia dependendo do cultivar estudado, no entanto, os ácidos graxos insaturados perfazem a maior concentração no farelo de arroz. Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados, dependendo da presença ou não de dupla ligação em sua estrutura (ZHOU et al., 2002; ORDÓÑEZ, 2005).

Grãos de arroz apresentam maior concentração de ácidos graxos insaturados em sua composição, principalmente o ácido oleico (C18:1) e o ácido linoleico (C18:2) e em menores concentrações apresentam ácido linolênico (C18:3), ácido araquidônico (C20:4) e ácido erúico (C22:1) (FREI e BECKER, 2005; YOSHIDA, TOMIYAMA e MIZUSHINA, 2010; YOSHIDA et al., 2011; MONKS et al., 2013).

Monks et al (2013) estudaram a composição de ácidos graxos em arroz não pigmentado e encontraram uma proporção de 74:24 (%) de ácidos graxos insaturados/saturados, respectivamente, em arroz integral, onde foram encontrados os ácidos oléico, linoleico e palmítico em maiores concentrações. Os mesmos autores analisaram a influência do grau de polimento sobre a composição de ácidos graxos e verificaram que não houve alteração no seu perfil em função do polimento, o que segundo os autores, indica que estes compostos estão homogeneamente distribuídos na fração lipídica de arroz.

O perfil lipídico de grãos de arroz pode ser alterado durante o armazenamento, dependendo das condições utilizadas. Temperatura e luz são os principais fatores a serem controlados durante esse período, podendo ocorrer

hidrólise e/ou oxidação lipídica com formação de ácidos graxos livres e peróxidos (ZHOU et al., 2002).

O conteúdo de lipídeos em grãos de arroz varia em função da cultivar. Sompong et al. (2011) estudaram o teor de lipídeos em diversas variedades de arroz pigmentado e verificaram que o teor lipídico nos grãos integrais variou de 1,15 a 3,72%, com maior teor nas variedades de arroz com pericarpo preto.

2.3.1.4 Minerais

Os minerais são os constituintes remanescentes que permaneceram, após a combustão de determinado material, na forma de cinzas, sendo classificados, de acordo com a quantidade necessária para o organismo exercer suas funções, em macroelementos, oligoelementos e elementos ultra-traços (BELITZ, GROSCH e SCHIEBERLE, 2009).

Em grãos de arroz os minerais estão principalmente concentrados em sua camada periférica, na porção do farelo. Assim o processo polimento nos grãos integrais, para produção do arroz branco polido, causa uma grande redução no conteúdo desses constituintes nos grãos (SINGH et al., 2000).

Lamberts et al. (2007) encontraram valores de minerais totais de 1,6% em arroz com pericarpo “branco” integral e também verificaram que a concentração de minerais diminuiu com a remoção do farelo, onde 61% do conteúdo de minerais totais foi verificado na fração do farelo de arroz.

Monks et al. (2013) estudaram os efeitos da intensidade de polimento sobre o teor de minerais em grãos de arroz não pigmentados e encontraram uma alta correlação negativa entre essas variáveis ($R^2 = 0,9538$) onde puderam verificar uma redução muito grande quando foi intensificado o índice de polimento dos grãos de 8% para 10%, tendo ocorrido uma redução de 42,86% no teor de minerais totais.

A distribuição dos minerais no grão de arroz não ocorre de maneira uniforme, sendo que alguns minerais estão melhores distribuídos que outros. Itani et al. (2002) verificaram em seu estudo que o teor de minerais no grão de arroz diminuiu da camada externa para a interna. O mineral mais abundante encontrado, tanto na camada externa como na interna do grão de arroz, foi o nitrogênio e os minerais fósforo, magnésio, potássio e manganês encontraram-se mais abundantes na camada externa do grão.

Hansen et al. (2012) analisaram a perda de minerais essenciais na operação de polimento do arroz de diferentes genótipos e verificaram que a distribuição de zinco é mais uniforme que a distribuição de ferro. No arroz, o ferro está concentrado nas camadas mais externas do grão, havendo maiores perdas desse nutriente durante o polimento.

O conteúdo de minerais totais nos grãos de arroz varia devido a diversos fatores, como as condições de plantio (características do solo da região e abubação utilizada), o genótipo e o processamento utilizado (polimento e parboilização) (ITANI et al., 2002; HEINEMANN et al., 2005; LAMBERTS et al., 2007; DEEPA, SINGH e NAIDU, 2008).

Itani et al. (2002) encontraram maiores conteúdos de minerais em grãos de arroz pigmentados. Sompong et al. (2011) analisaram o conteúdo de minerais totais em variedades de arroz com pericarpo preto e variedades de arroz com pericarpo vermelho, verificando que a concentração desses constituintes diferiu entre as variedades estudadas e que os grãos de pericarpo preto apresentaram maiores conteúdos em relação aos grãos de pericarpo vermelho.

O processo de parboilização proporciona a migração de compostos hidrossolúveis para o interior do grão, havendo um maior teor de minerais totais no arroz parboilizado polido em comparação com o arroz polido não parboilizado (AMATO e ELIAS, 2005).

Heinemann et al. (2005) compararam a composição de nutrientes entre grãos de arroz não parboilizados (convencional) e parboilizados, sem e com polimento, e verificaram que o arroz parboilizado polido apresentou uma retenção de minerais de 18% maior que o arroz polido convencional.

2.3.1.5 Vitaminas

As vitaminas, assim como os minerais, são oligonutrientes, que devem ser fornecidos através da dieta, que exercem funções vitais no organismos. São classificadas, de acordo com sua solubilidade, em hidrossolúveis e lipossolúveis. Nas hidrossolúveis fazem parte as vitaminas do complexo B e a vitamina C. Já no grupo das lipossolúveis estão as vitaminas A, D, E e K (ORDOÑEZ et al., 2009; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009).

Nos grãos de arroz as principais vitaminas encontradas são as do complexo B, principalmente tiamina, riboflavina e a vitamina E..(WALTER, MARCHEZAN e AVILA, 2008).

Os tocóis são compostos que apresentam atividade de vitamina E, sendo oito os compostos químicos com essa atividade, quatro derivados do tocoferol e quatro do tocotrienol, denominados alfa, beta, gama e delta. O isômero que apresenta maior atividade de vitamina E é a forma alfa. Nos grãos de arroz os tocóis que estão em maiores concentrações são o alfa-tocoferol e o gama-tocotrienol (RIBEIRO e SERAVALLI, 2009; YOSHIDA, TOMIYAMA e MIZUSHIMA, 2010).

Xia et al. (2003) analisou a composição centesimal de farelo arroz de pericarpo preto e farelo de arroz não pigmentado (branco) e conseguiram quantificar em ambas amostras de arroz as vitaminas B1, B2 e E, embora o teor de cada vitamina tenha variado entre os farelos de arroz de pericarpo com e sem pigmentação.

As vitaminas no grão de arroz estão concentradas na camada externa, na porção do farelo. Assim como o que ocorre com os minerais, o processo de polimento do grão causa reduções nos teores de vitaminas do grão polido em relação ao grão integral. Estudo aponta a redução de 85% no conteúdo de vitamina B1 após o grão ter sido polido durante 50 segundos (KYRITSI, TZIA e KARATHANOS, 2011).

Monks et al. (2013) estudaram a correlação entre a intensidade de polimento e o conteúdo de ácido fólico (vitamina B9) em grãos de arroz e verificaram que ocorreram reduções bruscas no teor de ácido fólico com a realização do polimento. O grão de arroz polido com 8% de remoção de farelo obteve uma redução de 72,2% no teor de ácido fólico em relação ao grão integral. O ácido fólico é uma vitamina muito importante para os vertebrados, permitindo o crescimento normal do indivíduo (RIBEIRO e SERAVALLI, 2009).

O grão de arroz parboilizado polido apresenta maior teor de vitaminas totais em relação ao arroz não parboilizado polido. Isso porque as vitaminas hidrossolúveis migram para o endosperma do grão durante este processo (AMATO e ELIAS, 2005).

2.3.2 Composto bioativos

2.3.2.1 Composto bioativos hidrossolúveis (ácidos fenólicos, flavonóides e proantocianidinas)

Metabólicos secundários são compostos orgânicos sintetizados por plantas vasculares que apresentam diversas funções, entre elas a de proteção estrutural. Os ácidos fenólicos são um grupo desses compostos que são caracterizados por conterem um anel benzênico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula (ROBBIS, 2003;ANGELO e JORGE, 2007).

São divididos em dois grupos diferindo no número de carbonos presentes na cadeia lateral do anel benzênico, os derivados do ácido hidroxibenzóico, que possuem um carbono na cadeia lateral, C6-C1, e os derivados do ácido hidroxicinâmico, que possuem três carbonos na cadeia lateral, C6-C3 (ROBBIS, 2003;ANGELO e JORGE, 2007).

Em alguns casos, grupos análogos de aldeídos também podem estar agrupados no anel aromático dos ácidos fenólicos (Figura 5) o que aumenta ainda mais a diversidade desses compostos (ROBBIS, 2003).

Os compostos fenólicos em cereais podem ser encontrados na forma livre (solúvel) ou ligadas (insolúvel), sendo estes constituídos principalmente constituídos por ácidos fenólicos, enquanto na forma livre são encontrados principalmente a classe dos flavonóides (MONTILLA et al., 2011).

Para que os compostos fenólicos na forma ligada (insolúvel) sejam extraídos de um determinado cereal é necessário que seja realizada uma hidrólise, para que ocorra a quebra desses compostos que estão ligados a parede celular, onde geralmente é realizada uma hidrólise alcalina com hidróxido de sódio (NARDINI e GHISELLI, 2004; DVORAKOVÁ et al., 2008; MONTILLA et al., 2011).

Os ácidos fenólicos, tanto os derivados do ácido hidroxicinâmico como os derivados do ácido hidroxibenzóico estão ligados a estruturas complexas como ligninas, celulose e taninos hidrolizáveis através de ligações ésteres (LIU, 2007). Guo e Beta (2013) encontraram a maior concentração de ácido fenólico, extraídos através de extrato alcalino, na fração fibra dietética insolúvel, onde predominou a presença do ácido ferúlico em todos os grãos integrais estudados.

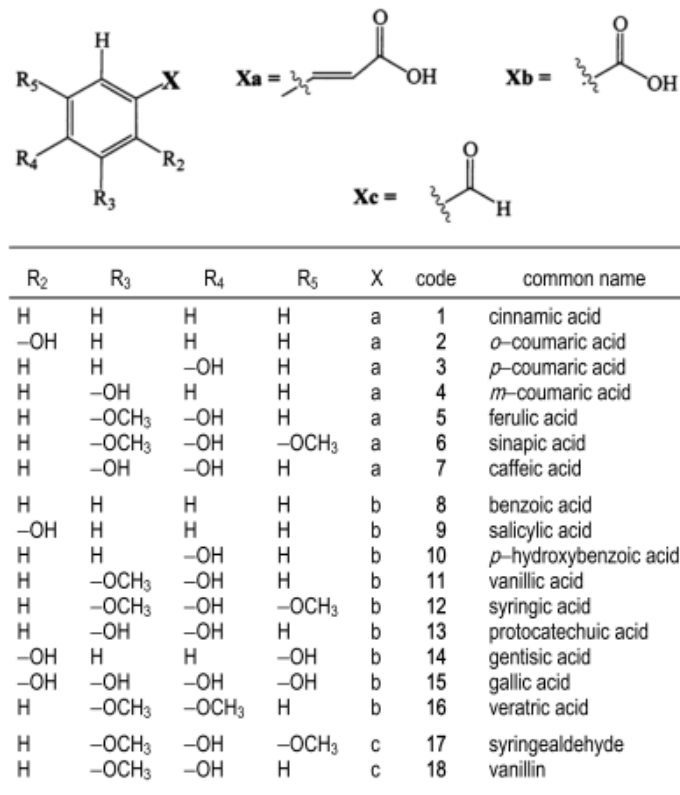


Figura 5 - Estrutura dos ácidos fenólicos com seu esqueleto principal (anel benzênico) e suas cadeias laterais (Xa= derivados do ácido hidroxinâmico; Xb= derivados do ácido hidroxibenzoico ; Xc= aldeídos).
Fonte Robbis, 2003.

Em cereais diferentes teores de ácidos fenólicos são encontradas em suas diferentes frações, estando mais concentrados nas camadas externas do que no seu endosperma amiláceo (DVORAKOVÁ et al., 2008). Em grãos integrais os principais ácidos fenólicos encontrados são os ácidos ferúlico, vanílico, cafeico, sinápico e cumárico (VICHAPONG et al., 2010; GUO e BETA, 2013). No entanto, o perfil de ácidos fenólicos, assim como também as suas concentrações, se diferenciam na fração solúvel e na fração insolúvel, ou seja, na fração extraível apenas com metanol e na fração extraída através de hidrólise alcalina (SOMPONG et al., 2011)

Em grãos de arroz os mais abundantes ácidos fenólicos presentes são os ácidos *p*-cumárico e ferúlico, tanto em grãos não pigmentados como em pigmentados, sendo encontrados outros ácidos em menor concentração, como os ácidos sinápico, cafeico, vanílico, bezóico (ZHOU et al., 2004; FINOCCHIARO et

al., 2007; QUI, LIU e BETA, 2010; VICHAPONG et al., 2010; SOMPONG et al., 2011; GUNARATNE et al., 2013).

Devido a maior concentração de ácidos fenólicos estarem ligados a parede celular do grão, o arroz integral apresenta maior conteúdo desses compostos do que o arroz polido. Tanto na forma integral como polida o arroz não pigmentado apresenta maior concentração de ácido ferúlico, seguido pela presença de ácido p-cumárico (ZHOU et al., 2004).

Segundo Zhou et al. (2004) os ácidos fenólicos individuais estão em maior concentração na forma ligada de grãos de arroz do que na forma livre, contribuindo em torno de 80% no grão integral. Esses autores verificaram a presença dos ácidos ferúlico, p-cumárico, gálico, vanílico, cafeico e siríngico na fração ligada dos ácidos fenólicos.

Sompong et al. (2011) estudaram a distribuição de ácidos fenólicos em arroz vermelho e preto, encontrando maiores concentrações na fração insolúvel (ligada) quando comparado com a fração solúvel (livre). Em ambas as frações foram verificadas a presença dos ácidos fenólicos: ferúlico, p-cumárico, cafeico, vanílico e 4-OH-benzóico. O ácido protocatecólico foi encontrado em maior concentração na fração solúvel e na fração insolúvel somente foi encontrado no arroz preto. Na fração solúvel do arroz vermelho foi predominante a presença dos ácidos ferúlico e protocatecólico e no arroz preto os ácidos protocatecólico e vanílico. Já na fração insolúvel do arroz vermelho foram encontrados em maiores concentrações os ácidos fenólicos: ferúlico, p-cumárico e vanílico, respectivamente. Na fração insolúvel do arroz preto foi predominante a presença dos ácidos ferúlico, vanílico e p-cumárico, respectivamente.

Vichapong et al. (2010) encontraram na fração insolúvel dos compostos fenólicos, os ácidos fenólicos ferúlico e p-cumárico, tanto de arroz pigmentado (preto e vermelho) como não pigmentado, todos analisados na forma integral e polida. Na fração solúvel foram detectados 12 compostos fenólicos onde o ácido ferúlico foi o principal encontrado em todas as amostras estudadas.

O ácido ferúlico é um importante fitoquímico encontrado predominantemente em grãos com presença pouco significativa em algumas frutas e vegetais (LIU, 2007). Esse composto é um antioxidante que possui efetiva ação anti-inflamatória e na prevenção e inibição de tumores (ADOM, SORRELLS e LIU, 2003).

A participação de compostos fenólicos em nossa dieta pode trazer benefícios à saúde sendo associados com a redução do risco de doenças crônicas. Para os grãos esse ácido fenólico também atua como uma barreira física e química, protegendo contra a ação de patógenos, atuando como antioxidante e sua adstringência detém o consumo por insetos e animais (LIU, 2007).

Diversos estudos apontam os compostos fenólicos como os principais responsáveis pela alta atividade antioxidante proporcionada por esses compostos e a sua importância na dieta da população para a preservação da saúde e na diminuição da ocorrência de doenças (ADOM, SORRELLS, e LIU, 2003; HU et al., 2003; PÉREZ-JIMÉNEZ e SAURA-CALIXTO, 2005; CHEN et al., 2006; YAWARDIO, TANIMORI e MORITA, 2007; DENG et al., 2013; ACOSTA-ESTRADA et al., 2014).

O armazenamento de grãos de arroz provoca alterações no perfil de ácidos fenólicos, ocorrendo consideráveis reduções no conteúdo dos insolúveis e aumento no conteúdo dos solúveis, resultante da ação enzimática e não enzimática, com degradação de fenólicos insolúveis e fenólicos solúveis (ZHOU et al., 2004).

No entanto, tanto na fração solúvel quanto na fração insolúvel dos compostos fenólicos, a atividade antioxidante de cada fração não é atribuída somente a presença de ácidos fenólicos individuais. Existem diversos fenólicos que influenciam na atividade antioxidantes de cada fração. Porém, tanto a concentração de fenólicos totais quanto a concentração da capacidade antioxidante é ainda muito contraditória nos diversos estudos com arroz pigmentado e não pigmentado. Certas pesquisas atribuem maior concentração de compostos fenólicos totais a fração insolúvel (PÉREZ-JIMÉNEZ e SAURA-CALIXTO, 2005; QUI, LIU e BETA, 2010) e outros a fração solúvel (MIRA et al., 2009; KONG e LEE, 2010; VICHAPONG et al., 2010).

Os flavonóides, assim como os ácidos fenólicos, são compostos de metabólitos secundários vegetais, desempenhando importantes funções fisiológicas e no desenvolvimento. São compostos polifenólicos que tem como estrutura básica C6-C3-C6, sendo anéis aromáticos as duas partes da molécula com seis carbonos, estando estes conectados por uma ponte de 3 carbonos (HAN et al., 2009; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009; TAIZ e ZEIGER, 2009).

Existem diversos grupos de flavonóides que são divididos em função de sua estrutura química. Cada grupo de compostos classificado como flavonóide apresenta funções diferentes nos vegetais, podendo ser compostos de defesa como também compostos coloridos que contribuem na pigmentação do vegetal. Além de

desempenharem funções importantes nos vegetais esses compostos exercem funções benéficas para a saúde humana (HAN et al., 2009; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009; TAIZ e ZEIGER, 2009).

Entre os diversos grupos de flavonóides encontrados na natureza (Figura 6), as antocianinas, flavonóis, flavonas e isoflavonas são os mais estudados (HAN et al., 2009; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009; TAIZ e ZEIGER, 2009).

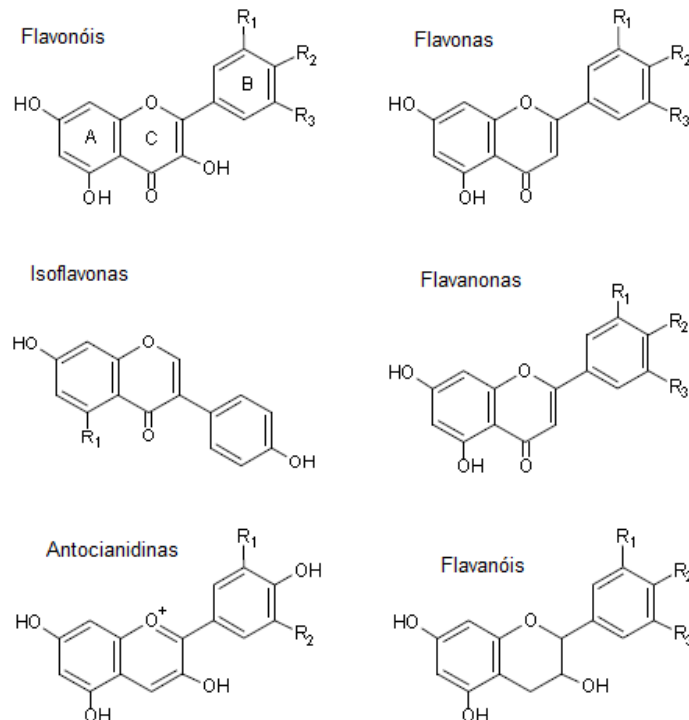


Figura 6 - Estrutura química dos principais flavonóides.
Fonte: Massareto 2009.

As antocianinas pertencem ao grupo de flavonóides que conferem cor as flores, folhas, frutas e grãos, sendo responsáveis pelas cores vermelha, azul e roxo dos vegetais, podendo apresentar até mesmo coloração preta. São compostos hidrossolúveis glicosídicos, que apresentam açúcares em sua molécula. A perda desses açúcares diminuem a estabilidade das antocianinas formando o composto chamado de antocianidina (Figura 7). As mais encontradas em vegetais são: cianidina, pelargonidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina (Tabela 1) (TORSKANGER POLL e ANDERSEN, 2005; NAYAK et al., 2011; HOU et al., 2013).

As antocianinas são encontradas na natureza na forma de polihidroxilados e polimetoxilados heterosídeos derivados do íon flavilíun, onde sua estrutura molecular possui grande influência na intensidade e estabilidade de sua coloração. A presença de grupos hidroxil e a presença de açúcares na molécula tornam as

antocianinas mais hidrossolúveis, como também, aumentam a sua estabilidade (ESCRIBANO-BAILÓN et al., 2004; RIBEIRO e SERAVALLI, 2009).

Esses compostos apresentam alta instabilidade e são muito suscetíveis a degradação. Diversos os fatores que afetam sua estabilidade, como o pH, temperatura, sua estrutura química, tempo de armazenamento, presença de luz e oxigênio, e a presença de enzimas, flavonóides, proteínas e íons metálicos (TORSKANGER POLL e ANDERSEN, 2005; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

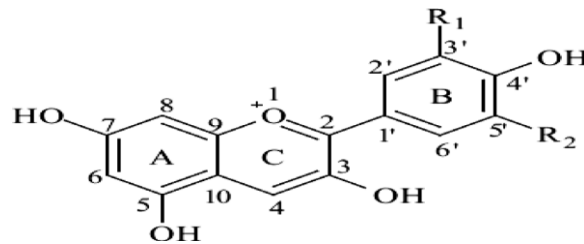


Figura 7 - Estrutura química geral da antocianidina.
Fonte: HOU et al., 2004.

Os açúcares presentes na molécula das antocianinas podem estar acilados com diversos ácidos orgânicos, como por exemplo, ácido cafeico, ferúlico e p-cumárico, em diferentes posições da molécula, tendo sido encontradas na natureza mais de 500 antocianinas diferentes (CLIFFORD, 2000; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2004).

Tabela 1 - Principais antocianidinas encontradas na natureza

Nome	R1	R2
Delfinidina	OH	OH
Petunidina	OCH ₃	H
Cianidina	OH	H
Pelargonidina	H	H
Peonidina	OCH ₃	H
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃

Fonte: HOU et al., 2004.

No arroz as antocianinas são os compostos responsáveis pela pigmentação dos grãos com pericarpo preto. Estudos apontam que esses apresentam alto teor de antocianinas (256 mg.100g⁻¹, no grão de arroz integral) enquanto que os de pericarpo vermelho e pericarpo não pigmentado a presença desse composto é muito baixa ou até mesmo inexistente (FINOCCHIARO et al., 2010; SOMPONG et al., 2010; GUNARATNE et al., 2013).

Abdel-Aal et al. (2006) estudaram a composição de antocianinas em grãos pigmentados (arroz, trigo, milho e cevada) encontrando maior teor de antocianinas totais em grãos de arroz de pericarpo preto, onde o conteúdo desse grão foi 35 vezes maior que o conteúdo de antocianinas no arroz de pericarpo vermelho.

As principais antocianinas encontradas em arroz preto são cianidina 3-glicosídeo e peonidina 3-glicosídeo, sendo que cianidina 3-glicosídeo é a mais abundante, podendo constituir até 94% das suas antocianinas totais (Sompong et al., 2010).

As antocianinas têm sido muito estudadas devido a sua alta correlação positiva com a capacidade antioxidante. Assim, o consumo de alimentos contendo antocianinas está relacionado com a diminuição dos riscos de doenças cardiovasculares, diabetes e câncer. (AWIKA, ROONEY e WANISKA, 2005; WANG e STONE, 2008).

Laokuldilok et al. (2011) estudaram os antioxidantes e suas atividades em farelos de arroz pigmentados e relataram que as contribuem fortemente na atividade antioxidante de farelo de arroz preto.

Em grãos de arroz vermelho o conteúdo de antocianinas é extremamente baixo ou até mesmo não detectável. No pericarpo de grãos de arroz vermelho as proantocianidinas são os principais compostos responsáveis por sua atividade antioxidante (OKI et al., 2002; FINOCCHIARO et al., 2010; SOMPONG et al., 2011; GUANARATNE et al., 2013).

As proantocianidinas, ou também chamados de taninos condensados, possuem essa nomeação já que quando estes compostos passam por tratamento com ácidos fortes eles são hidrolisados a antocianidinas (TAIZ e ZEIGER, 2009).

Embora alguns autores classificam as proantocianidinas como pertencentes ao grupo dos flavonóides, esses são classificados como taninos. Estes são oligômeros ou polímeros de flavan-3-ol (epicatequina ou catequina), ou seja, são formadas através da ligação de várias moléculas de flavonóides, sendo classificadas de acordo com o seu grau de polimerização em monômeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros, quando apresentam grau de polimerização de 1, 2, 3 e 4, respectivamente (OU e GU, 2013).

Cai et al. (2006) estudaram a atividade antioxidante de compostos fenólicos de plantas medicinais chinesas onde foram avaliadas 100 amostras de compostos fenólicos e verificaram que a capacidade antioxidante de um composto químico

depende das diferenças estruturais quanto a hidroxilação, metoxilação e glicosilação, sendo que o número e a posição desses substituintes na molécula influenciam em sua atividade antioxidante. Entre os mais diversos compostos fenólicos estudados, os taninos foram o grupo de compostos que apresentaram maior capacidade antioxidante foram os taninos, tanto os hidrolisáveis quanto os condensados (proantocianidinas).

Gunaratne et al. (2013) estudaram as proantocianidinas em oito variedades de arroz vermelho e três variedade de arroz não pigmentado, sendo que não foram detectadas proantocianidinas nas variedades não pigmentadas, no entanto, nas variedades de arroz vermelho foram encontradas altas concentrações de proantocianidinas na fração do farelo dessas variedades, onde os dímeros e os trímeros foram os componentes de proantocianidinas predominantes (grau de polimerização).

Min et al. (2012) verificaram a concentração de proantocianidinas totais e o seu perfil em grão de arroz vermelho integral, encontrando alto teor desse composto ($2,02 \text{ mg.g}^{-1}$), cultivar IITA119. O conteúdo de proantocianidina verificado no arroz vermelho foi maior que nos demais cereais estudados, trigo, milho e cevada, onde este último apresentou o segundo maior conteúdo de proantocianidinas. Quanto ao perfil desse composto no arroz vermelho foi verificada a predominância de oligômeros (40%) e polímeros (29%).

Finocchiaro et al. (2010) estudaram a biodiversidade do conteúdo de flavonóides em grãos de arroz de pericarpo preto e vermelho e verificaram, que conforme relatado em estudos anteriores, grãos de arroz de pericarpo vermelho apresentam altos teores de proantocianidina e não apresentam antocianinas em sua cariopse. No entanto, entre as duas variedades de arroz de pericarpo preto estudados, um dos genótipos de arroz preto somente apresentou antocianinas em sua cariopse e não proantocianidinas, porém surpreendentemente, o outro genótipo de arroz preto apresentou tanto antocianinas como proantocianidinas, apresentando, conseqüentemente, maior teor de polifenóis totais e maior atividade antioxidante.

2.3.2.2 Compostos biativos lipossolúveis (Orizanol e Tocóis)

O farelo de arroz é uma excelente fonte de compostos com propriedades antioxidantes e uma das fontes mais ricas de um composto chamado orizanol. Este não consiste apenas de um componente e sim uma mistura de ésteres do ácido

ferúlico com alcoóis triterpeno e esteróis. O gama orizanol é o maior constituinte do orizanol, perfazendo cerca de 80% de sua composição (XU e GODBER, 2001). Um total de 23 componentes do gama orizanol já foram identificados, sendo três os principais (Figura 8), 24 metileno cicloartenil ferulato, cicloartenil ferulato e campesterol ferulato (FANG, YU e BADGER, 2003; LUO et al., 2005).

A maior concentração de gama-orizanol no grão de arroz está na porção do farelo no gérmen, sendo verificado conteúdo de orizanol no farelo de arroz cinco vezes maior que o conteúdo presente no gérmen de arroz (YU et al., 2007).

Butsat e Siriamornpun (2010) estudaram a capacidade antioxidante e os compostos fenólicos da casca, do farelo e do endosperma de grãos de arroz e verificaram que a concentração de gama orizanol varia nas diferentes frações do grão, sendo maior no farelo, seguido pelo grão integral, grão polido e casca.

A concentração de gama orizanol varia grandemente em função das condições ambientais em que o arroz foi plantado, como também em função da variedade do grão (FINOCCHIARO et al., 2007; BUTSAT e SIRIAMORNPUN, 2010; LAOKULDILOK et al., 2011). Geralmente, o teor de gama orizanol no farelo de arroz varia entre 1 a 2%, dependendo das condições e solventes utilizados em sua extração (PATEL e NAIK, 2004).

Existem diversos métodos empregados na extração de gama-orizanol do farelo de arroz, sendo extração com emprego de solventes um dos métodos mais utilizados, onde hexano, etanol e acetona são alguns dos solventes utilizados (PATEL e NAIK, 2004; YU et al., 2007; IMSANGUANA et al., 2008; BUTSAT e SIRIAMORNPUN, 2010).

O gama-orizanol é um fitoquímico do arroz que possui diversas propriedades benéficas para a saúde, devido, principalmente, sua alta atividade antioxidante. Pode-se dizer que este composto diminui o colesterol, reduz a agregação de plaquetas no sangue, usado no tratamento de hiperlipidemia, na amenização dos sintomas de menopausa e no aumento de massa muscular (XU, HUA e GOLDBER, 2001; PATEL e NAIK, 2004; WILSON et al., 2007).

Laokuldilok et al. (2011) estudaram os compostos fitoquímicos em farelo de arroz pigmentados, uma variedade de arroz vermelho e três variedades de arroz preto, verificando que as variedades de arroz preto apresentaram maiores teores de gama-orizanol (2,48-4,06 mg.100g⁻¹) que no farelo de arroz vermelho (1,86 mg.100g⁻¹).

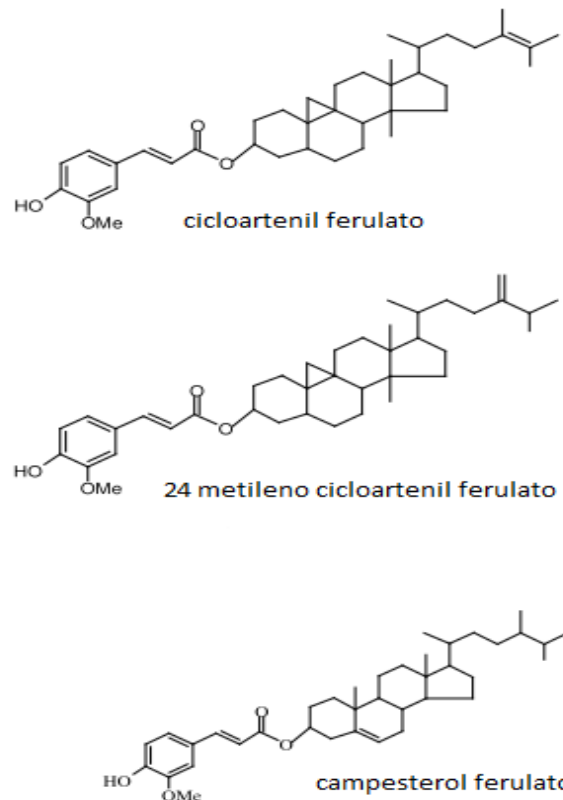


Figura 8 - Principais componentes do gama-orizanol
 Fonte: Liu,2007

Gunaratne et al. (2013) estudaram a concentração de gama-orizanol total em 8 variedades de arroz vermelho, verificando o conteúdo desse composto no farelo e no grão inteiro. Eles observaram que o conteúdo de gama-orizanol no farelo de arroz foi muito maior que no grão inteiro, onde encontraram um valor médio, entre as 8 variedade de arroz vermelho, de $3,836 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ no farelo de arroz e no grão inteiro esse valor médio foi de $0,415 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$, cerca de 9 vezes maior conteúdo desse composto no farelo de arroz.

Pereira-Caro et al. (2013) estudaram o perfil de fitoquímicos em arroz preto oriundo do Japão, onde encontraram teores de $2,79 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ de gama-orizanol no arroz preto integral, atribuindo a este excelente atividade antioxidante.

Os compostos denominados de tocóis apresentam atividade de vitamina E em nosso organismo. Esses são divididos em duas classes, tocoferóis e tocotrienóis, estando a diferença entre esses compostos na ausência ou a presença de duplas ligações em suas estruturas químicas. Os tocoferóis, que são os compostos saturados, e os tocotrienóis, que são insaturados, podem apresentar-se de quatro formas: alfa, beta, gama e delta (Figura 9). A forma alfa é mais ativa como vitamina

E e a forma delta por apresentar maior atividade antioxidante (RIBEIRO e SERAVALLI, 2009).

Os tocoferóis e tocotrienóis são derivados de um anel 6-cromonol, contendo uma cadeia lateral composta por unidades de isoprenóides, onde os primeiros possuem uma cadeia lateral saturada e os tocotrienóis possuem cadeia lateral insaturada. Esses diferem entre si quanto ao número e a localização dos grupos metila no anel aromático gerando diferentes compostos com atividade vitamínica (LIU, 2007; PESTANA, 2007).

Nos vegetais, esses compostos atuam como um dos principais antioxidantes naturais, exercendo efeitos biológicos na proteção das membranas celulares, além do mais, eles atuam aumentando a estabilidade de óleos e gorduras animais (BRUSCATTO, 2008).

A capacidade antioxidante desse grupo de compostos se deve ao grupo hidroxila livre no anel aromático ser capaz de doar um átomo de hidrogênio para os radicais livres resultando na estabilidade por ressonância desses compostos (LIU, 2007).

Assim como o gama-orizanol, os compostos de tocóis (tocoferol e tocotrienóis) estão principalmente concentrados no farelo de grãos de arroz, já que são compostos solúveis na fração lipídica, sendo estes os principais fitoquímicos lipofílicos com atividade antioxidante.

Em grãos de arroz os tocóis que se encontram em maiores concentrações são o alfa-tocoferol e o gama-tocotrienol, podendo haver variações dependendo da cultivar de arroz utilizada (AGUILAR-GARCIA et al., 2007; IMSANGUAN et al., 2008).

Yoshida, Tomiyama e Mizushima (2010) estudaram o perfil de tocóis em grãos de arroz preto e vermelho originários do Japão e encontraram para as duas cultivares maiores teores de gama-tocotrienol e alfa-tocoferóis. Os demais homólogos foram encontrados em menores teores, não detectado o composto beta-tocotrienol em ambas cultivares.

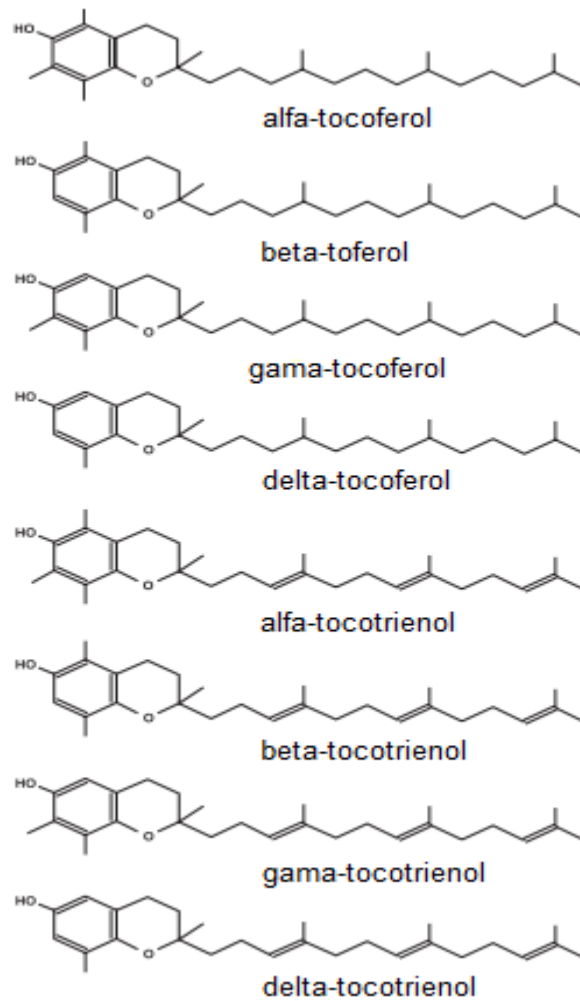


Figura 9 - Estrutura química dos tocoferóis e tocotrienóis.
Fonte: Liu,2007

Kong e Lee (2010) estudaram os teores de tocoferol e tocotrienol em duas cultivares de arroz preto, analisando esses compostos em diferentes frações, grão inteiro, farelo e endosperma. Os autores verificaram que esses compostos estão principalmente distribuídos na fração do farelo do grão de arroz (que incluiu o gérmen). Os principais tocóis encontrados nas duas cultivares de arroz preto foram o alfa-tocoferol e o alfa- e gama-tocotrienol. Não foram detectados o sigma-tocoferol e o beta-tocotrienol nessas cultivares.

Gunaratne et al. (2013) estudaram o perfil de tocóis em oito variedades de arroz vermelho e três variedades de arroz branco, encontrando maiores concentrações de tocoferóis e tocotrienóis totais nas variedades de arroz vermelho, em comparação com as variedades de arroz branco. Em todas as amostras estudadas, os autores encontraram maior teor de tocotrienóis do que tocoferóis,

onde que a maior contribuição entre os homólogos foi do composto gama-tocotrienol.

Os tocoferóis e tocotrienóis são substâncias que possuem excelente potencial antioxidante, havendo estudos que os atribuem benefícios na redução e atenuação de diversas doenças (PASCUAL et al., 2011).

2.4 Processamento

2.4.1 Parbolização

O arroz com casca pode ser processado através de um tratamento hidrotérmico denominado de parboilização convencional. Esse processo consiste em submeter o arroz limpo com casca a um tratamento que utiliza apenas água e calor, por um determinado tempo. O processo de parboilização constitui-se de três etapas distintas: encharcamento, gelatinização do amido e secagem do grão (ELIAS, 2008).

Cada uma dessas etapas apresenta um objetivo específico que produzirá um grão com características diferenciadas, quando comparado com o arroz convencional. Após estas três etapas o arroz parbolilizado pode ser comercializado na forma integral ou passar pelo polimento onde será obtido o grão parboilizado polido (ELIAS, 2008).

O arroz pode, também, ser parboilizado sem a sua casca, ou seja, o grão na forma integral, exigindo condições de processo diferenciado, como por exemplo, a utilização de menor tempo e temperatura de encharcamento, além de produzir um arroz com características diferentes, embora, essa técnica não tem sido muito utilizada (KAR, JAIN e SRIVASTAV, 1999).

A primeira etapa do processo de parboilização consiste no encharcamento, no qual o grão de arroz em casca é mantido embebido em água quente, geralmente de 58 a 70°C por um determinado tempo, que pode variar de 4 a 7 horas, para que os grãos de arroz atinjam 30% de umidade (MIAH et al., 2002; AMATO e ELIAS, 2005).

A temperatura e o tempo a serem utilizados nessa etapa dependem do comportamento hidrotérmico de cada variedade de arroz. Nessa etapa é muito importante que a absorção de água aconteça de forma rápida e uniforme para que a ativação enzimática seja a menor possível e também não ocorra a deformação dos grãos pelo excesso de água absorvida (AMATO e ELIAS 2005; MIAH et al., 2002).

Os grãos de arroz absorvem água ocorrendo com isso o inchamento dos grânulos de amidos conforme a água é absorvida até atingir umidade suficiente para que posteriormente possa ocorrer a gelatinização desse amido (BUGGENHOUT et al., 2013).

Durante o encharcamento ocorre migração dos nutrientes hidrossolúveis, como minerais e vitaminas hidrossolúveis, o que propicia um grão com valor nutricional maior quando polido comparado com um arroz convencional na mesma condição (JULIANO 1985; AMATO et al., 2002).

Heinemann et al. (2005) observaram um incremento de 18% no conteúdo de minerais no arroz parboilizado polido em comparação com o arroz convencional polido, devido a migração de fósforo e potássio.

Sareepuang et al. (2008) verificaram que além de haver um incremento no conteúdo de minerais durante o processo de encharcamento também ocorre aumento no teor de proteínas e lipídeos.

Logo após o processo de encharcamento o arroz passa para a etapa de gelatinização, na qual se utiliza altas temperaturas, de 100 a 120°C por um tempo que varia de 5 a 30 minutos. Geralmente, para essa etapa, se utilizam sistemas a altas pressões por curto período de tempo. Esse processo tem como objetivo a gelatinização do amido presente no arroz permitindo que possa ocorrer a retenção dos nutrientes que migraram durante a etapa anterior (AMATO e ELIAS, 2005; BUGGENHOUT et al., 2013).

Quando o amido apresenta umidade necessária para que seja possível a ocorrência da gelatinização, o aumento de temperatura que ocorre nessa etapa (temperatura acima da temperatura de gelatinização do amido de arroz) provoca mudanças irreversíveis na estrutura do amido, como a perda da biorrefringência e mudanças na cristalinidade. Devido a essas mudanças que ocorrem com o amido, durante a gelatinização, proporciona uma compactação do grão, reduzindo as fissuras no interior do grão e com isso diminuem a tendência a quebra, durante o polimento do grão, produzindo maior porcentagem de grãos inteiros quando comparado com grãos que não passaram pelo processo de parboilização (BUGGENHOUT et al., 2013).

A última das três etapas do processo de parboilização consiste na secagem, que objetiva a redução da umidade dos grãos para que seja possível a realização do polimento, caso o grão passe por esse processamento, e também para que esse

produto possa ser armazenado por um período de tempo com as mínimas incidências de alteração microbiológica (AMATO et al., 2002; RAO, BAL e GOSWAMI, 2007).

Além disso, essa etapa proporciona condições para que ocorra a retrogradação do amido. As condições a serem utilizadas na secagem dos grãos são de extrema importância visto que pode ocorrer o descoloramento dos grãos além de produzir fissuras nos mesmos e resultar em quebra dos grãos, sendo muito importante o controle da temperatura a ser utilizada e a velocidade do ar de secagem (RAO, BAL e GOSWAMI, 2007; BUGGENHOUT et al., 2013).

A secagem do arroz parboilizado é mais difícil do que a do arroz convencional, já que durante a parboilização ocorre a gelatinização do amido e com isso a água tem menos mobilidade para se locomover no interior do grão dificultando a secagem do mesmo no final do processo de secagem (ELBERT, TOLABA e SUAREZ, 2001; BUGGENHOUT et al., 2013).

Após as três etapas do processo de parboilização é importante que os grãos aguardem certo período de tempo, sem que sejam beneficiados, para que ocorra temperagem, assim, evitando que ocorram quebras nos grãos. Durante esse período ocorre a homogeneização da umidade no interior do grão (ELIAS, 2008).

Heinemann et al. (2005) realizaram um estudo comparativo da composição nutricional de arroz convencional integral, arroz parboilizado integral e também desses grãos polidos e observaram maior retenção no teor mineral nos grãos de arroz parboilizado polidos em comparação aos grãos de arroz convencional polido, não sendo verificada diferença significativa nos demais constituintes nutricionais do arroz.

Sareepuang et al. (2008) observaram incremento no teor de proteína, lipídeos e minerais de grãos de arroz parboilizado integral em comparação com arroz não parboilizado integral.

Helbig (2007) verificou em seu estudo o aumento no teor de lipídeos e cinzas em grãos de arroz parboilizado polido em relação ao arroz convencional polido, para as três variedades de grãos de arroz estudadas que apresentavam diferentes teores de amilose (baixo, médio e alto). Nesse mesmo estudo foi verificado que o processo de parboilização aumenta o teor de amido resistente de grãos de arroz e que o teor de amilose exerce alta influência no incremento de amido resistente após a parboilização.

Embora haja inúmeras vantagens no uso do processo de parboilização, como a produção de um grão mais nutritivo, com maior vida de prateleira e com menores quebras durante o beneficiamento, quando comparados com o grão convencional polido, durante esse processo ocorre alterações nas características sensoriais, alterando sua cor e aroma, sendo que a alteração de cor é um dos principais fatores que mais provoca rejeição por parte dos consumidores (SAREEPUANG et al., 2008).

A cor do arroz parboilizado altera de branco para âmbar dependendo das condições de processo utilizado (LAMBERTS et al., 2006). Diversas são as causas que proporcionam a formação de cor no arroz parboilizado, como a difusão de pigmentos da casca e do farelo para o interior do grão, reações não enzimáticas do tipo Maillard e também por reações do tipo enzimáticas (LAMBERTS et al., 2006; LAMBERTS et al., 2008).

A intensidade do desenvolvimento de cor dos grãos de arroz parboilizados depende das condições de tempo e temperatura utilizados durante as etapas desse processo (ELIAS, 2008). Fagundes (2010) verificou que o aumento do tempo de encharcamento durante a parboilização reduz a brancura dos grãos. Paiva (2011) verificou que o aumento da pressão de autoclavagem reduz a brancura e a luminosidade (valor de "L") dos grãos de arroz parboilizados.

Lamberts et al. (2008) estudaram o impacto das condições da parboilização nos percursores e indicadores de Maillard em grãos de arroz, sendo estudadas três variedades de arroz não pigmentado e uma variedade de arroz com pericarpo vermelho. Os autores verificaram que durante o processo de parboilização ocorre o escurecimento dos grãos, tanto integral como após o polimento, e que a reação de Maillard que ocorre durante este processo reflete mais no aumento de pigmentos avermelhados. Com relação a variedade de arroz com pericarpo vermelho foi observado o escurecimento intenso desse grãos sendo classificado, na análise sensorial, como grão preto após sua parboilização.

Walter et al. (2013) estudaram as propriedades antioxidante de grãos de arroz pigmentados (marrom-claro, vermelho e preto) e o efeito do processamento, onde foi utilizado o processo de parboilização, no entanto nesse estudo foi verificado apenas a alteração no conteúdo de fenólicos solúveis e suas capacidades antioxidante.

2.4.2 Polimento

Na indústria de beneficiamento de arroz, após haver a retirada de sua casca é obtido o arroz denominado de integral. Este pode ser comercializado desta forma, ou seja, estando pronto para o consumo, ou pode passar pela etapa de polimento que objetiva a remoção das camadas externas da cariopse, que incluem o pericarpo, camada de aleurona e embrião. A quantidade de farelo a ser removido nessa etapa depende da exigência de cada mercado podendo ser diferente, dependendo de cada região. Geralmente, varia de 8 a 10% de remoção de farelo da cariopse. É utilizado o termo grau de polimento ou DOM (do inglês, *degree of milling*) para a quantidade de farelo que é removido do arroz integral por um determinado tempo de polimento (COOPER e SIEBENMORGEN, 2007).

Quanto mais intensa a remoção de farelo mais claro será o arroz produzido. A cor do arroz é um importante parâmetro sensorial, já que em muitas regiões quanto mais claro o grão for beneficiado maior o seu valor de mercado (KENNEDY et al., 2002; LAMBERTS et al., 2007; LIANG et al., 2008).

Segundo Monks et al. (2013) a maioria dos consumidores prefere um grão sem farelo remanescente no endosperma ou com pouco de farelo, ou seja, preferem um arroz bem polido.

No Brasil, as indústrias de beneficiamento de arroz utilizam diferentes porcentagens de remoção de farelo dependendo do subgrupo de arroz beneficiado. Na produção de arroz parboilizado, geralmente é removido de 4 a 7% de farelo. Porém se o arroz beneficiado for polido para a produção de arroz natural, sem parboilizar, esse arroz passará por um polimento mais intenso, de 7 a 12%, o que acarreta em um grão mais branco (ELIAS, 2008).

As características físicas do grão de arroz, como forma e tamanho, tem enorme influência sobre as características do arroz polido (LIU et al., 2009). Os mesmos autores relatam que o comprimento dos grãos apresenta uma correlação positiva com o grau de polimento, ou seja, quanto mais comprido o grão maior é a quantidade de farelo removido em um determinado tempo.

Nas indústrias de arroz, um aspecto muito importante a ser monitorado durante a realização do polimento do arroz integral, sob o ponto de vista econômico, é a relação entre a porcentagem de arroz quebrado e o grau de brancura do grão. Visto que o tamanho e a forma do grão e a sua brancura, são fatores que

influenciam no valor comercial do arroz polido uma vez que os consumidores preferem grãos inteiros e mais brancos (YADAV e JINDAL, 2001).

Alguns atributos sensoriais e a qualidade de cocção dos grãos de arroz polido são aspectos muito importantes na aceitação do arroz pelos consumidores. Tempo de cocção, textura do arroz cozido, aroma e sua permanência após a cocção e a habilidade de permanecer macio após cozido, são alguns dos aspectos considerados pelos consumidores de arroz polido (FITZGERALD, MCCOUCH e HALL, 2009)

O aumento da intensidade de polimento do grão de arroz proporciona um grão mais branco e altera também as propriedades de cocção. O tempo de cocção e a dureza dos grãos de arroz diminuem com o aumento da intensidade de polimento e ocorre um aumento no volume de expansão dos grãos (PARK et al., 2001; MOHAPATRA e BAL 2006; MONKS et al., 2013).

Segundo Mohapatra e Bal (2006) a diminuição do tempo de cocção do arroz polido em comparação com o arroz integral sucede porque durante o polimento ocorre a remoção do material fibroso da cariopse do grão, havendo maior difusão de água para o interior do grão fazendo com que o endosperma amiláceo gelatinize mais fácil.

Outro aspecto importante proporcionado pelo polimento do arroz é a sua conservação. O arroz polido apresenta maior vida de prateleira quando comparado com o arroz integral. A remoção de farelo do arroz integral, para a produção do arroz polido, reduz a quantidade de óleo remanescente no grão reduzindo o risco de ocorrer rancificação (HANSEN et al., 2012)

Embora o polimento do arroz proporcione um grão mais branco e que demore menos para cozinhar, ocorrem consideráveis perdas do ponto de vista nutricional, uma vez que os nutrientes no grão de arroz não estão uniformemente distribuídos em toda a porção do grão (LAMBERTS et al., 2007; LIANG et al., 2008; MONKS et al., 2013). No arroz, a cariopse é dividida em zonas, a camada externa, superfície, e a camada interna, porção central da cariopse, possuindo cada camada constituição químicas diferentes (ITANI et al., 2002).

Estudos apontam que existe uma relação entre a perda de nutrientes com o grau de polimento do arroz (ITANI et al., 2002; SIEBENMORGEN, MATSLER e EARP, 2006; LAMBERTS et al., 2007; LIANG et al., 2008; LIU et al., 2009; HANSEN et al., 2012; MONKS et al., 2013).

O polimento ocasiona perdas nos compostos que não são considerados nutrientes, mas que apresentam função benéfica para o organismo, que são os compostos funcionais do arroz, que aqui estão incluídos os compostos fenólicos, orizanol, tocoferóis e tocotrienóis (KONG e LEE, 2010; MOONGNGARMA, DAOMUKDA e KHUMPIKA, 2012; GUNARATNE et al., 2013).

Itani et al. (2002) estudaram a distribuição de amilose, nitrogênio e alguns minerais (P, K, Mg, Ca e Mn) em 11 cultivares de arroz, incluindo arroz pigmentado e não pigmentado verificando que na camada externa do grão estão localizados em maior concentração, nitrogênio e outros minerais, e no interior do grão é mais rica em amilose.

Liu et al. (2009) pesquisaram a relação entre a perda de selênio com o grau de polimento em 10 cultivares de arroz e observaram que houve significativa perda com o aumento do tempo de polimento. Essa perda foi mais expressiva nos tempos de 0 a 30 segundos de polimento, mantendo-se mais constante a perda de selênio após esses tempos.

Amido, proteína, minerais, além dos outros constituintes químicos do grão de arroz, estão distribuídos em diferentes frações do grão, assim, dependendo do grau de polimento utilizado no processamento se obtém um grão com diferentes características nutricionais (ITANI et al., 2002; LAMBERTS et al., 2007; LIANG et al., 2008; LIU et al., 2009).

Segundo Lamberts et al. (2007) é na porção do farelo (polimento de 0 a 9%) que estão concentrados os minerais (61%) no grão de arroz, já as proteínas podem ser encontradas em maior concentração no endosperma (polimento acima de 9%), participando com 84% desse, e o amido está principalmente concentrado na porção interna do endosperma (polimento de 25%) representando cerca de 84% desse.

Payakapol et al. (2011) também verificaram que o aumento da intensidade de polimento afeta significativamente a constituição química do arroz, ocasionando uma redução no conteúdo de proteínas, lipídeos, minerais e fibras. Os mesmos autores também constataram que o aumento da intensidade de polimento proporciona modificações nas propriedades físico-químicas dos grãos, como a diminuição da dureza e aumento do grau de gelatinização do arroz cozido.

Liang et al. (2008) verificaram que a perda de massa e quantidade de grãos quebrados durante o polimento varia dependendo do cultivar, principalmente por apresentarem diferentes formas. Com relação a perda de nutrientes com o aumento

da intensidade de polimento, eles puderam observar que houve diminuição no teor de ácido fítico e zinco com o prolongamento do polimento, no entanto há uma maior redução de ácido fítico do que de zinco, indicando que este está melhor distribuído no interior do grão.

Existem poucos estudos com polimento de arroz pigmentado, onde estudaram apenas diferentes porções do grão, ou seja, grão inteiro, grão polido e farelo de arroz. Não se tendo estudado o espectro desses grãos pigmentados. (KONG e LEE, 2010; GURANATNE et al., 2013).

Kong e Lee (2010) estudaram efeitos do polimento sob os antioxidantes de arroz pigmentado preto. Os autores verificaram que a maior concentração de compostos antioxidantes, incluindo ácido fítico, orizanol, antocianinas e compostos homólogos da vitamina E estão na porção do farelo do grão de arroz preto, sendo menor concentração no seu endosperma.

O efeito do polimento sob o arroz vermelho foi estudado por Guranatne et al. (2013), que dividiram o grão em três frações (grão inteiro, grão polido e farelo de arroz). No arroz vermelho a porção do farelo foi a que apresentou maior concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante que as outras porções do grão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nos Laboratórios de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), no Laboratório de Metabolismo Secundário, ambos do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, da Universidade Federal de Pelotas (DCTA – FAEM – UFPEL), e no Centro de pesquisa, Western Regional Research Center (WRRC) do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, United State Department of Agriculture (USDA), em Albany, Califórnia/USA.

3.1 Material

Foram utilizadas duas amostras de grãos de arroz (*Oryza sativa*, L.) com pericarpo pigmentado, sendo um com pericarpo preto da cultivar IAC-600 e outro com pericarpo vermelho da linhagem MPB-10, ambos da safra de 2011. Os grãos foram cultivados em sistema irrigado na região sul do Rio Grande do Sul, Brasil, colhidos com umidade próxima a 20%, transportados para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, pré-limpos e secos em sistema intermitente, até 13% de umidade, em equipamentos de escala piloto. O conteúdo de amilose dos grãos de arroz pigmentados foram de 23% e 32% para os grãos pericarpo preto e pericarpo vermelho, respectivamente.

As amostras de arroz, limpas e com umidade estabelecida, foram mantidas em saco de ráfia de 50 Kg em local com temperatura e umidade controlada (temperatura de $16\pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $75\pm 5\%$) até o momento das análises.

3.2 Métodos

3.2.1. Delineamentos Experimentais

O trabalho foi estruturado em dois estudos. No Estudo 1 foram comparados efeitos da intensidade de polimento de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV) sobre suas propriedades físicas, químicas e nutricionais. No Estudo 2 foram avaliados os efeitos da parboilização de grãos com pericarpo preto e pericarpo vermelho sob diferentes intensidades de polimento sobre suas propriedades físico-químicas e nutricionais.

Os dois estudos (estudo 1 e estudo 2) estão apresentados do delineamento experimental da tabela 2. O estudo 1 avaliaram-se, em triplicata, composição centesimal, cor, tempo de cocção, dureza, adesividade, flavonóides totais, antocianinas totais, proantocianidinas totais, teor de compostos fenólicos totais, compostos fenólicos individuais e a capacidade antioxidante. O estudo 2 avaliaram-se, em triplicata, composição centesimal, cor, tempo de cocção, dureza, adesividade, amido resistente, micrografia eletrônica de varredura, flavonóides totais, antocianinas totais, proantocianidinas totais, teor de compostos fenólicos totais, compostos fenólicos individuais e a capacidade antioxidante.

Tabela 2 - Delineamento experimental para avaliar os efeitos da intensidade de polimento e do processo de parboilização de arroz preto e arroz vermelho sob suas propriedades física, química e nutricionais

Tratamento	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes
	Pericarpo	Intensidade de Polimento(%)	Beneficiamento	
1		0 (integral)		Composição centesimal
	Preto	4	Sem parboilização	Perfil de cor
		7		Tempo de cocção
		10		Dureza e adesividade
	Vermelho	12	Com parboilização	Micrografia eletrônica
		15		Amido resistente
				Fitoquímicos
				Compostos Fenólicos
				Capacidade Antioxidante
24				Análise estatística

3.2.2 Preparo das amostras

Para cada amostra de 50 kg de arroz pigmentado em casca (pericarpo preto e pericarpo vermelho) foram coletadas três alíquotas de 1.000 g, as quais foram submetidas ao beneficiamento industrial de produção do arroz convencional e produção do arroz parboilizado.

As etapas de beneficiamento do arroz pelos processos convencional e parboilizado foram realizadas em escala piloto no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos – DCTA – FAEM – UFPel, segundo método desenvolvido por Elias (1998).

3.2.2.1 Processo convencional

a. Descascamento

Após a limpeza os grãos foram descascados em engenho de provas da marca Zaccaria, modelo PAZ-1-DTA, de acordo com as recomendações prescritas no manual de operações fornecido pelo fabricante. Os marinheiros, grãos que não tiveram sua casca removida na primeira passagem, foram separados manualmente.

b. Polimento

O polimento foi realizado em engenho de provas, com remoção de 4, 7, 10, 12 e 15% de massa para as amostras de grãos de arroz com pericarpo preto e com pericarpo vermelho, conforme Figuras 10 e 11, respectivamente. A amostra denominada 0% corresponde a amostra que não passou pelo processo de polimento, ou seja, amostra integral. A intensidade do polimento (IP) foi determinada pela equação 1.

$$IP = \left[1 - \left(\frac{\text{peso (g) do arroz polido}}{\text{peso (g) do arroz integral}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

c. Separação dos grãos quebrados

O material descascado e polido, assim como o integral, foram submetido a separação de inteiros e quebrados, realizada em *trieur* (cilindro alveolado) do próprio engenho de provas, durante um minuto e completado por catação manual.

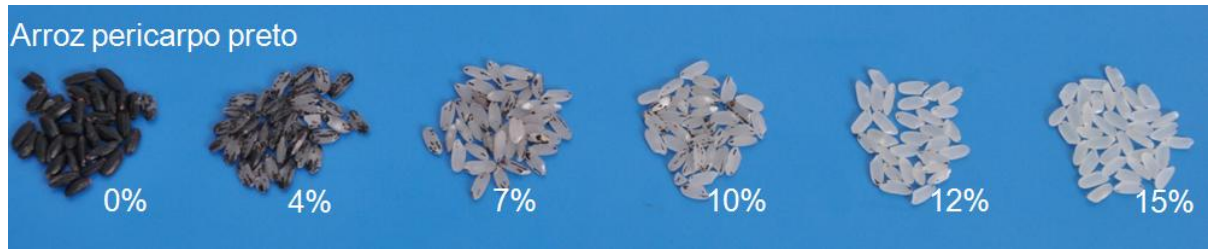


Figura 10 - Grãos de arroz com pericarpo preto com diferentes intensidades de polimento.

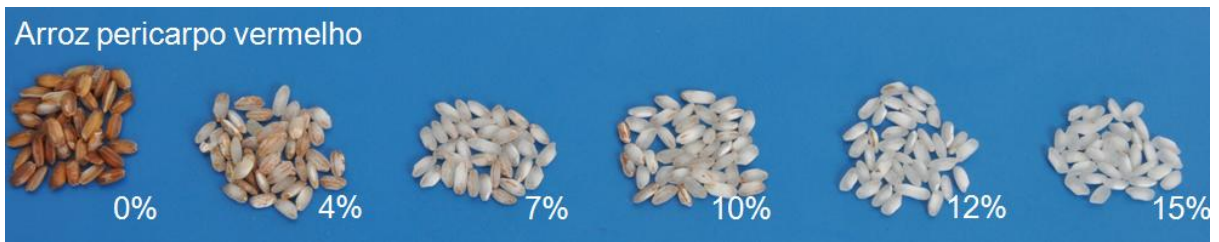


Figura 11 - Grãos de arroz com pericarpo vermelho com diferentes intensidades de polimento.

3.2.2.2 Processo de parboilização

a. Isotermas de hidratação

As isotermas de hidratação dos grãos com pericarpo preto (Figura 12) e pericarpo vermelho (Figura 13) foram realizadas seguindo método desenvolvido por Elias (1998), com adaptações. As amostras foram acondicionadas em sacos de filó, identificadas e colocadas em latas de alumínio. Nas latas foi adicionada água destilada na proporção grãos/água de 1:1,5 com 2°C acima da temperatura da água dos tanques de encharcamento, onde as latas foram imersas. Foram utilizadas três temperaturas de encharcamento, 60, 65 e 70°C, durante 6 horas, para possível obtenção da curva de hidratação ideal das amostras de arroz com pericarpo pigmentado.

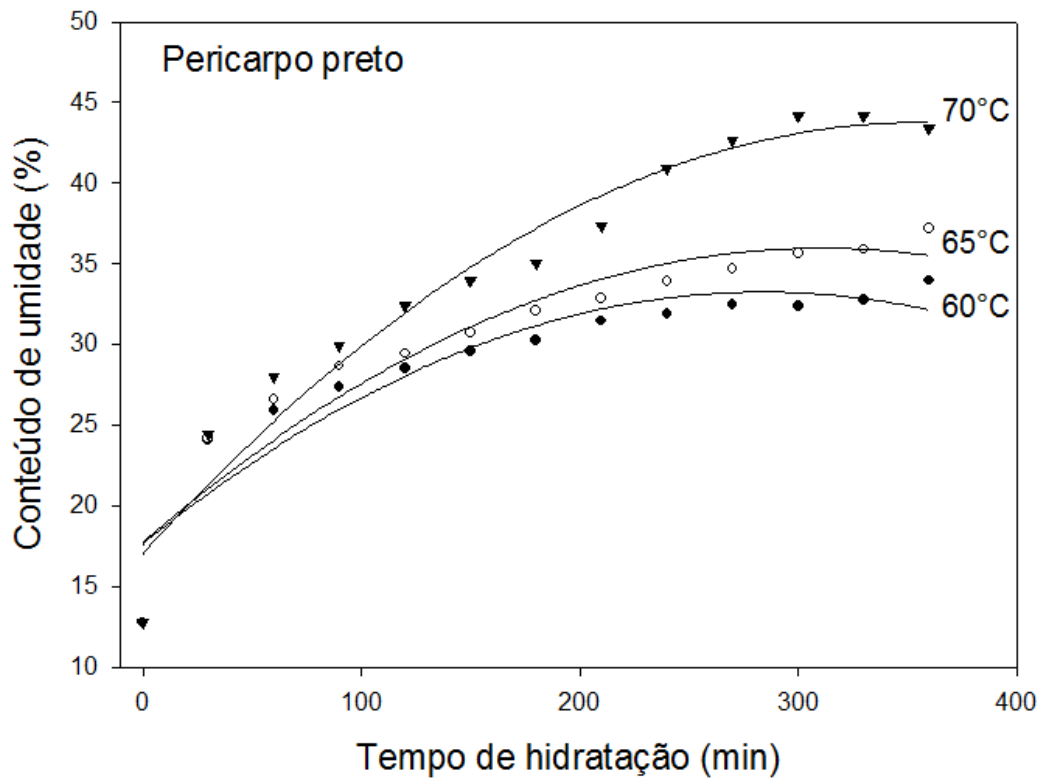


Figura 12 - Isotermas de hidratação de grãos de arroz com pericarpo preto sob diferentes temperaturas de encharcamento (60, 65 e 70°C).

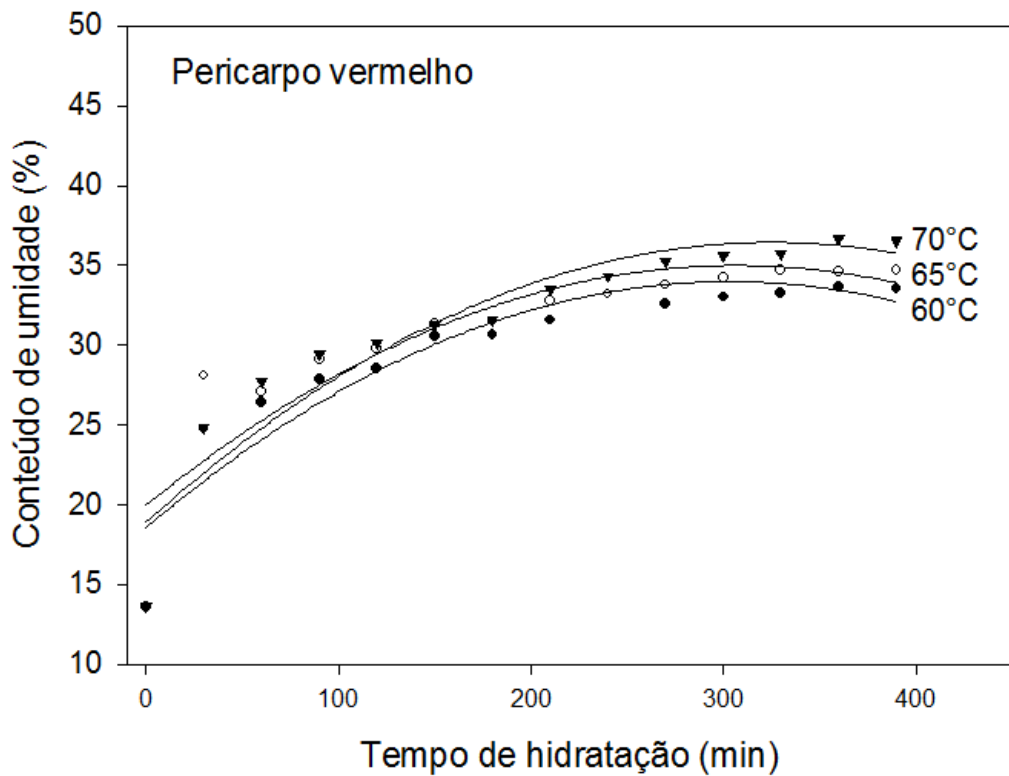


Figura 13 - Isotermas de hidratação de grãos de arroz com pericarpo vermelho sob diferentes temperaturas de encharcamento (60, 65 e 70°C).

b. Encharcamento ou hidratação

Logo após a realização das isoterma de hidratação dos grãos de arroz com pericarpo preto e pericarpo vermelho, foi possível verificar a melhor combinação de tempo e temperatura a ser utilizada na operação unitária de encharcamento. Essa melhor combinação binária acontece quando os grãos de arroz alcançam 30% de umidade, devido a absorção de água durante a hidratação, ocorrendo sua estabilização (Elias,1998). Desta forma foi utilizada a temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2$ durante 240 minutos para ambos grãos de arroz com pericarpo pigmentado. Cerca de 1,0 Kg de grãos de arroz em casca foram parboilizados em escala laboratorial na planta piloto do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos da Universidade Federal de Pelotas. Os grãos de arroz em casca que foram encharcados em água destilada (1:1,5 (m/v)) a 60°C por 4 horas.

c. Autoclavagem

A operação de autoclavagem foi realizada em autoclave vertical, com pressão $0,5 \text{ kg.f.cm}^{-2} \pm 0,1$ (110°C) durante o tempo de 10 minutos, parâmetros determinados através de teste prévios, conforme metodologia desenvolvida por Elias (1998).

d. Secagem

A operação de secagem foi realizada após o escoamento do excesso de água livre das amostras por gravidade. Foi usado secador estacionário modelo VITÓRIA (Patente BR102013031012) dotado de resistências elétricas para aquecimento do ar de secagem na temperatura de 35°C , até que os grãos atingissem umidade próxima a 13%.

e. Descascamento e polimento

Conforme descrito no item 3.2.2.1 (a e b). As figuras 14 e 15 apresentam os grãos de arroz com pericarpo preto e com pericarpo vermelho, respectivamente, nas diferentes intensidades de polimentos, após o processo de parboilização.

f. Separação dos grãos quebrados

Conforme descrito no item 3.2.2.1 (c).

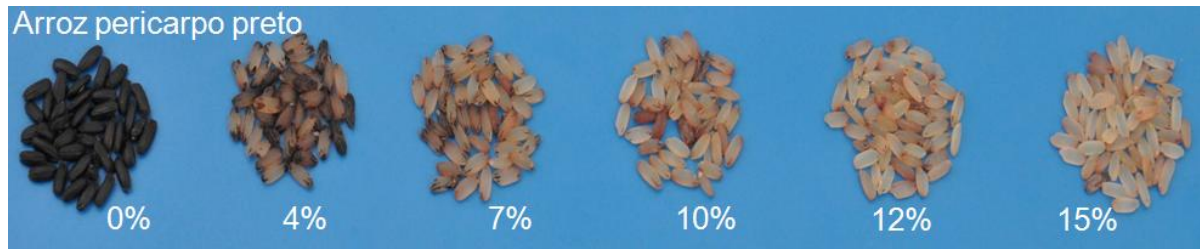


Figura 14 – Fotografia de grãos de arroz com pericarpo preto parboilizados com diferentes intensidades de polimento.

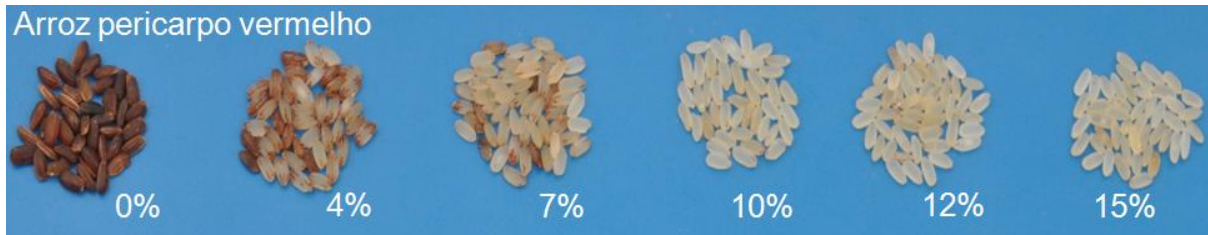


Figura 15 – Fotografia de grãos de arroz com pericarpo vermelho parboilizados com diferentes intensidades de polimento.

3.2.2.3 Moagem

Para a realização das avaliações as amostras foram homogeneizadas e moídas em moinho de facas da marca Perten®, modelo Laboratory Mill 3100, até a redução de partícula suficiente para passar em uma peneira de 70 Mesh. Após, foram acondicionadas hermeticamente em frascos de vidro e, mantidas a 15°C até a realização de cada análise.

3.2.3 Avaliações

3.2.3.1 Composição Centesimal

O conteúdo de umidade das amostras de arroz foi determinado através do uso de estufa a 105 ± 3 °C, com circulação de ar por 24 horas, seguindo as recomendações da American Society of Agricultural Engineers (ASAE, 2000). O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl n° 46-13 da American Association of Cereal Chemists (AACC, 1995), sendo o teor de proteína bruta obtido pela multiplicação pelo fator 5,95. O teor de lipídeos foi determinado pelo método n°30-20, da American Association of Cereal Chemists (AACC, 1995), em extrator de Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente. O teor de minerais foi analisado pelo método n° 08-01, da American Association of Cereal Chemists (AACC, 1995), usando mufla a 600°C até peso constante. As análises foram realizadas em

triplicatas e os valores expressos em porcentagem (%), como valor médio das determinações.

3.2.3.2 Cor

A cor foi mensurada com o emprego do colorímetro Minolta (CR-300), com fonte de luz D 65, com 8mm de abertura no padrão C.I.E. “L” “a” “b” conforme descrito por Good (2002). O eixo vertical “L” aponta a cor da amostra do preto ao branco, o eixo “a” da cor verde ao vermelho e o eixo “b” da cor azul ao amarelo. As amostras foram dispostas em placas de Petri com 5cm de diâmetro e 2cm de altura, onde as leituras foram realizadas, constando em 10 determinações para cada amostra analisadas. As amostras de grãos de arroz pigmentados, inteiros e sem defeitos, foram mensuradas na forma de grãos moídos.

3.2.3.3 Tempo de cocção

O tempo de cocção foi determinado pelo teste Ranghino (JULIANO e BECHTEL, 1985). Basicamente, em becker de 250 mL, aproximadamente 100mL de água destilada fervente ($98\pm 1^{\circ}\text{C}$) foram adicionados 10g de grãos de arroz inteiros. Imediatamente, se deu início a mensuração do tempo de cocção. Após 10 minutos e a cada um minuto posterior, 10 grãos de arroz eram removidos e pressionados entre duas placas de vidros limpas. O tempo de cocção foi considerado quando 90% dos grãos não apresentavam o centro opaco e crús. Os grãos de arroz permaneceram 2 minutos adicionais na água fervente para garantir que todos os demais grãos apresentassem seu centro gelatinizado, sendo considerados esses dois minutos ao tempo de cocção final.

3.2.3.4 Propriedades de textura

As propriedades de textura dos grãos de arroz pigmentados foram avaliados em Texturômetro (Texture analyser TA-XT2, Texture Technologies Corp., UK) utilizando método com dois ciclos de compressão. O texturômetro foi conectado a um computador que registrava os dados através do programa de software XT.RA Dimension (v. 8, Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY). Amostras de 10 g de

grãos de arroz inteiros foram cozidas em 200mL de água destilada a $98\pm 1^\circ\text{C}$ de acordo com tempo de cocção estabelecido para cada amostra. O arroz cozido foi drenado da água completamente através de um filtro, e as amostras de arroz cozida foram colocadas na base do texturômetro para análise, de acordo com método proposto por Mohapatra e Bal (2007). Uma força de compressão de dois ciclos do programa foi usada para comprimir as amostras até 90% da espessura inicial do grão cozido, retornar à sua posição original e novamente comprimir, com sonda de 6mm de diâmetro, para comprimir três grãos, com velocidades de $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de ensaio de $0,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ em pré-teste e pós-teste. Foram avaliados a dureza e a adesividade dos grãos de arroz cozido. Todas as análises de textura foram repetidas dez vezes por amostra.

3.2.3.5 Amido Resistente

Análise de amido resistente foi realizada seguindo a metodologia da AOAC (2002) método 2.002.02 e AACC 32-40.01 relatado em Megazyme Internacional (2011). As amostras foram incubadas em banho-maria a 37°C com α -amilase pancreática e amiloglucosidase durante 16 horas para determinar o amido resistente. Durante as 16h o amido não resistente é solubilizado e hidrolisado a D - glucose através da ação das enzimas, a reação foi terminada pela adição de etanol e o amido resistente foi recuperado como pellet após centrifugação, em seguida lavou-se o sedimento com etanol a 50% em água, centrifugado sendo repetida duas vezes estas etapas. O sobrenadante foi removido e colocado em balões volumétricos. O amido resistente sedimentado foi dissolvido em solução de hidróxido de potássio 2M com agitação vigorosa num banho de gelo, em seguida, a solução foi neutralizada com tampão de acetato de pH 3,8, para quantificar o amido que foi hidrolisado para glicose pela enzima amiloglucosidase. A glicose obtida foi medida com reativo glucose oxidase/peroxidase (GOPOD) num espectrofotômetro a 510nm.

3.2.3.6 Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A morfologia dos grãos de arroz pigmentados, com e sem parboilização, foram examinadas pelo microscópio eletrônico de varredura Hitachi S4700 (Hitachi, Japan). Todas as amostras de arroz foram revestidas com ouro-paládio e

examinadas em Microscopia Eletrônica de Varredura sob uma voltagem de aceleração de 2 e 5 kV e uma ampliação de 10000 e 50000x.

3.2.3.7 Flavonóides e proantocianidinas totais

O extrato para a quantificação de flavonóides e proantocianidinas totais foi preparado utilizando 2g de farinha de arroz com a adição de 40mL de solução de acetona 70% (v/v). Esse material foi bem misturado, utilizando vortex, e logo após colocado em banho ultrassônico por 20 minutos. A suspensão foi centrifugada a 3000xg à 4°C durante 10 minutos. O sobrenadante foi armazenado a - 20°C, utilizando como extrato para as análises de flavonóides e proantocianidinas.

O conteúdo total de flavonóides foi medido de acordo com o método descrito por Dewanto et al. (2002), com algumas modificações. Foram adicionados em um tubo de ensaio 0,5mL do extrato, 2,25mL de água destilada e 0,15mL de uma solução de nitrito de sódio a 5%. Estes conteúdos foram bem misturados e mantida durante 6 minutos em repouso. Em seguida, foi adicionado 0,3mL de uma solução 10% tricloreto de alumínio hexahidratado, e novamente foram bem misturados e deixado repousar durante 5 minutos, seguido por adição de 1mL de hidróxido de sódio 1M. A mistura foi submetida a vortex e a absorvância foi medida imediatamente a 510nm (espectrofotômetro UV 17000, Shimadzu, Japão). Os resultados foram expressos em mg de quercetina equivalentes por 100g de amostra.

As proantocianidinas totais (PAs) foram quantificados de acordo com o método descrito por Porter et al. (1986), com algumas modificações. Resumidamente, 0,5mL de extratos foram adicionados a 3 mL de butanol:HCl (95:5 v/v), logo após foi adicionado 0,1mL de reagente férrico (2% m/v de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em HCl2M. Foram utilizados tubos de vidro com tampa de rosca. Os tubos foram misturados em vórtex e colocados em banho de água a 95°C durante 50 minutos. A absorvância da reação foi medida a 550nm (espectrofotômetro UV 17000, Shimadzu, Japão). A quantificação foi realizada com base em uma curva de calibração de catequina. Os resultados das triplicatas estão apresentados mg de catequina equivalentes por 100g de matéria seca.

3.2.3.8 Antocianinas totais

O conteúdo total de antocianina em arroz foi também determinada de acordo com o método espectrofotométrico descrito por Abdel-Aal e Hucl (1999), com modificações. As antocianinas foram extraídas a partir de 0,5g de farinha de arroz usando metanol acidificado (metanol e HCl 1N, 85:15, v/v). Os extractos foram centrifugados a 27,200xg durante 15 minutos. Este processo foi repetido mais duas vezes e os sobrenadantes combinados. Os extratos foram refrigerados (-20°C) por 8 horas, e, em seguida, recentrifugados e filtrados através de um filtro de 0,45µm. A absorvância foi medida a 535nm (UV 17000 espectrofotômetro Shimadzu, Japão) e o conteúdo total de antocianina das amostras foram calculados como mg de cianidina-3-glucosídeo equivalente (Cy-3-G), por 100g de amostra.

3.2.3.9 Composto fenólicos totais

3.2.3.9.1 Extração de compostos fenólicos

A extração de compostos fenólicos solúveis (livres) e insolúveis (ligadas) foi realizada de acordo com o método descrito por Qiu, Liu e Beta, (2010), com modificações. A farinha de arroz (2g) foi extraída duas vezes com metanol 80%, na proporção de 1:10 (m/v). Para cada vez, a mistura foi mantida em um agitador mecânico (Certomat Biotech Internacional) durante 1 hora a 150rpm à temperatura ambiente. Após centrifugação (5430 Epperrdorf-R) a 4000 rpm (1430g) durante 5 minutos, os sobrenadantes obtidos a partir de cada extração foram combinados e concentrados usando rotaevaporador rotativo a 35°C. O extrato metanólico seco foi novamente dissolvido em 20mL de metanol a 50% e utilizado como extrato bruto para a quantificação de compostos fenólicos solúveis totais.

O resíduo obtido a partir de extração foi lavado com 40 mL de água destilada para eliminar o solvente orgânico, e em seguida filtrado através de um papel de filtro Whatman No. 1. Depois de secagem em capela, à temperatura ambiente, o resíduo seco foi mantido num recipiente selado a 4°C antes de ser submetido a hidrólise alcalina.

O resíduo remanescente do processo de extração foi hidrolisado separadamente com 40mL de NaOH 4M em agitador (Certomat Biotech Internacional) durante 4 horas. Depois da digestão, a solução foi ajustada para um

pH de 1,5-2,0 com HCl 6M e logo após foi feita a extração com 70mL de acetato de etila por três vezes. As frações de acetato de etila foram combinadas e evaporadas em rotaevaporador rotativo a 35°C e reconstituídas em 5mL de metanol a 50%, constituindo o extrato fenólico insolúvel total.

3.2.3.9.3 Determinação de compostos fenólicos totais

O conteúdo de compostos fenólicos totais, dos extratos fenólicos solúveis e insolúveis, foi avaliado utilizando o método Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965), com modificações. Resumidamente, 100µL dos extratos foram diluídos com 400 µL de água destilada, logo após foi adicionado 0,25mL de reagente de Folin-Ciocalteu 1N e, em seguida, adicionado 1,25mL de carbonato de sódio a 7,5g.100mL⁻¹. Depois de reagir durante 120 minutos, a absorvância da mistura foi medida a 725nm (espectrofotômetro UV 17000, Shimadzu, Japão). O ácido gálico foi utilizado para a calibração. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por 100g de arroz em base seca.

3.2.3.10 Determinação de composto fenólicos individuais e antocianinas individuais

Os compostos fenólicos solúveis e insolúveis do arroz de pericarpo preto (PP) integral (0% de polimento) e do arroz de pericarpo vermelho (PV) integral e também as antocianinas do arroz PP integral foram identificados e quantificados por HPLC - ESI -MS (SQ 300 Flexar sistema MS , PerkinElmer , MA , EUA).

A separação por HPLC de todos os ácidos fenólicos e antocianinas foram realizadas utilizando uma coluna de fenil cogent HPS (2,1x50mmx4µm) (Microsolv Tech. Corp, NJ, EUA). Foram utilizados diferentes programas de gradiente de eluição para separação dos ácidos fenólicos e das antocianinas . Independentemente do gradiente, a fase móvel A foi de 0,1% de ácido fórmico em água de grau HPLC (v/v), enquanto que a fase móvel B foi de 0,1% de ácido fórmico em acetonitrila (v/v).

Para a análise de ácidos fenólicos, o gradiente de eluição utilizado foi o seguinte: 0 min - 10% de B, 5 min -20% de B, 6 min -20% de B, e 7 min -10% de B. Para a análise de antocianinas, o gradiente de eluição foi configurado na seguinte maneira : 0 min - 15% de B, 4 min - 80% de B, 6 min -80% de B, e 7 min -15% de B.

O fluxo foi de $0,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para ambos os gradientes. Cinco μL de extracto foi injectado no HPLC-ESI-MS. Antes da injeção, todos os extratos foram filtrados com um filtro de seringa de $0,2\mu\text{m}$.

Os extratos de compostos fenólicos solúveis e insolúveis do arroz PV foram purificados com Sephadex LH - 20 (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO) para separar os ácidos fenólicos dos fenóis poliméricos. Os extratos do arroz PV (20 mg) foram suspensos em 2mL de 0,1% de ácido fórmico em água e aplicado a uma coluna de 2,5 centímetros de diâmetro, com 20cm da LH-20, dissolvidos em etanol. O etanol foi drenado e a coluna foi equilibrada em 0,1% de ácido fórmico em água.

As amostras foram eluídas sob baixa pressão com 40 mL de ácido fórmico a 0,1% em água para eluir os açúcares, 60mL de etanol para eluir os ácidos fenólicos e finalmente 40mL de 7:3 (v/v) de acetona : ácido fórmico aquoso a 0,1% para eluir polímeros de flavonas solúveis. A fração etanólica foi usada para análise de HPLC-ESI-MS dos ácidos fenólicos dos extratos solúveis e insolúveis do arroz PV. A fração foi reduzida a um pequeno volume sob vácuo e transferidos para um tubo de ensaio tarado e diluiu-se em 5 mL de 50% de metanol em água.

A quantificação dos ácidos fenólicos individuais e antocianinas individuais foram baseados em padrões externos usando uma curva de calibração analítica construída com 7 níveis diferentes (5, 10, 20, 30, 50, 80, 100ppm). Uma equação para cada composto foi gerado por meio de regressão linear, e as concentrações desconhecidas foram calculadas com base nas curvas de calibragem individuais.

Ácidos fenólicos foram detectados em modo de íons negativos, enquanto as antocianinas foram detectados em modo de íons positivos. O tempo de retenção (RT) de cada composto de ácido fenólico e o m/z [MH] estão apresentados nas tabelas 3 e o tempo de retenção (RT) das antocianinas e o m/z [MH] estão apresentados nas tabelas 4.

Tabela 3 – Tempo de retenção (minutos) e massa atômica dos padrões dos ácidos fenólicos individuais

Ácido Fenólico	Tempo de Retenção (min.)	m/z [M-H]
Ácido Gálico	0,554	169
Ácido 3,4-dihidroxibenzóico	0,87	153,09
Ácido 4-hidroxibenzóico	1,155	137,02
Ácido clorogênico	1,573	375,08
Ácido vanílico	1,661	167
Ácido cáprico	1,701	179
Ácido siringico	2,131	197
Ácido p-cumárico	2,741	163
Ácido ferúlico	3,458	193
Ácido 3,5-dimetóxi-4-hidroxicinâmico	4,054	223

Tabela 4 – Tempo de retenção (minutos) e massa atômica dos padrões das antocianinas individuais

Antocianinas	Tempo de Retenção (min)	m.z ⁻¹ [M-H]
cianidina-3-O-glicosídeo	1,237	449
peonidina-3-O-glicosídeo	1,487	463

3.2.3.11 Capacidade Antioxidante

3.2.3.11.1 DPPH

A determinação da capacidade antioxidante através do método de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) foi realizada seguindo o método descrito por Brand Willians et al. (1995), com adaptações. Resumidamente, 100µL do extrato fenólico foi

adicionado a 3,9mL de solução de DPPH (60 μ M), preparada no momento da análise, que previamente foi diluído em metanol até uma absorvância de 1,100 \pm 0,02 a 517nm. Após 24 horas de reação à temperatura ambiente e em ausência de luz, a absorvância foi medida a 517nm (espectrofotômetro UV 17000, Shimadzu, Japão). Os resultados foram expressos com μ mol de equivalentes de trolox (TE) por 1g de arroz (base seca).

3.2.3.11.2 ABTS

A capacidade antioxidante através do método de ABTS foi realizada seguindo o método descrito por Re et al (1999) com adaptações. O reagente ABTS foi dissolvido em água a uma concentração de 7mM. O radical catiônico ABTS (ABTS⁺) foi produzido através da reação da solução estoque de ABTS com persulfato de potássio 2,45mM (concentração final) permanecendo a mistura durante 16 horas em ausência de luz, antes de sua utilização. A solução de ABTS⁺ foi diluído em etanol a 45% para uma absorvância de 0,700 \pm 0,02 em 734nm. A solução ABTS⁺ (3,9mL; absorvância de 0,700 \pm 0,02) foi adicionada a 0,1mL do extrato diluído e agitada em vortex para a homogeneização. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente e ausência de luz durante 6 minutos, e imediatamente a absorvância foi medida a 734nm utilizando espectrofotômetro de UV (espectrofotômetro UV 17000, Shimadzu, Japão). Os resultados foram expressos com μ mol de equivalentes de trolox (TE) por 1g de arroz (base seca).

3.2.3.12 Análise Estatística

Determinações analíticas foram realizadas, no mínimo, em triplicata. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%. As análises que foram relacionadas com a intensidade de polimento foram avaliadas por meio de regressão estatística com intervalo de confiança de 95%. Os modelos de regressão com o maior valor de coeficiente de determinação (R^2), melhor modelo de ajuste e melhor significância dos parâmetros do modelo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo 1- Propriedades físico-químicas e nutricionais de grãos pigmentados submetidos a diferentes intensidades de polimento

4.1.1 Relação entre o tempo e intensidade de polimento de arroz pigmentado

A figura 16 apresenta a relação do tempo na intensidade de polimento de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho.

A análise de regressão (Figura 16) resultou em uma equação cúbica com R^2 de 0,9978 e 0,9943 para o arroz com pericarpo preto (PP) e vermelho (PV), respectivamente. Os altos valores de R^2 (coeficiente de determinação) demonstram que modelo estatístico utilizado ajustou-se aos resultados encontrados.

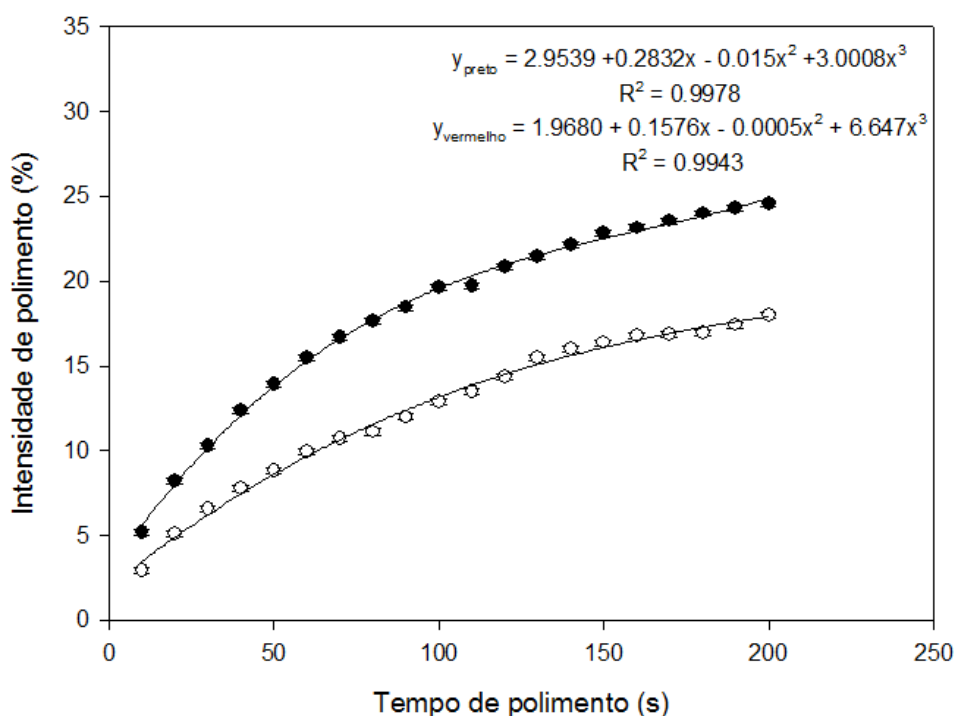


Figura 16 - Efeitos do tempo e intensidade de polimento de arroz com pericarpo preto (●) e vermelho (○).

A perda de massa da cariopse do arroz é maior nos tempos iniciais de polimento, quando ocorre a remoção do farelo. Percebe-se que há maior facilidade na remoção de massa das camadas periféricas dos grãos de arroz do que das camadas mais internas, comprovando que não existe uma relação linear entre o tempo de polimento e sua intensidade, ou ainda, há uma limitada capacidade de

remoção de massa pelos equipamentos utilizados para o polimento dos grãos, quando não há alteração de regulação durante o processo de beneficiamento.

O arroz com PP apresentou maior perda de massa do que o arroz PV para todos os tempos de polimento (Figura 16), que provavelmente se deve a uma camada periférica mais espessa. Quando os grãos de arroz PP foram polidos por 30 segundos ocorreu perda de 10% de massa, no entanto, a perda de massa somente dobrou (20%) quando houve um aumento de quatro vezes no tempo de polimento (120 segundos), o que comprova o comportamento não linear.

Nos grãos de arroz PV houve perda de massa de 10% quando foi realizado um polimento de 60 segundos, ou seja, o dobro do tempo do arroz PP, mostrando um comportamento bastante distinto entre os grãos com diferentes colorações de pericarpo. Quando o tempo de polimento foi dobrado (120 segundos) os grãos PV ainda não tinham alcançado uma perda de massa de 15%. Aos 200 segundos de polimento (tempo máximo de polimento estudado) a perda de massa não alcançou os 20%.

Singh et al. (2000) verificaram que diferenças na perda de massa entre cultivares ou genótipos durante o polimento, pode ser atribuído a diferentes formatos e durezas das cariopses dos grãos de arroz.

De acordo com Lamberts et al. (2007) a dureza do farelo aumenta das camadas externas para as camadas internas, enquanto que nas diferentes frações do endosperma a dureza é semelhante. Os mesmos autores, de acordo com a intensidade de polimento, estabeleceram uma divisão de quatro frações: a primeira fração - fração mais externa do grão é a do farelo (0 - 9%), a segunda fração foi denominada de externa do endosperma (9 - 15%), a terceira fração corresponde a do meio do endosperma (15 - 25%) e a última fração denominada a interna do endosperma (acima de 25%).

4.1.2 Relação entre a intensidade de polimento e o teor de proteínas, lipídeos e minerais de arroz pigmentado

O teor de proteínas, lipídeos e minerais em função da intensidade de polimento de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) são apresentados na figura 17.

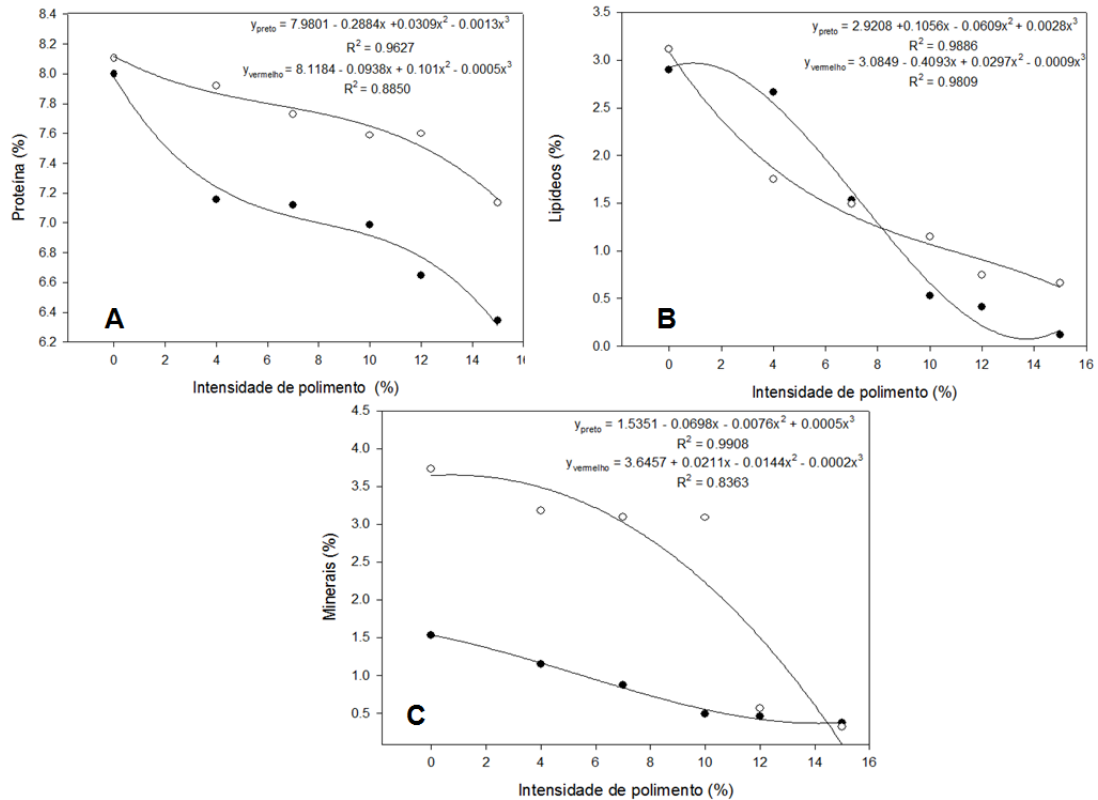


Figura 17 - Conteúdo de proteínas (A); lipídeos (B) e minerais (C) de arroz com pericarpo preto (●) e vermelho (○) em função da intensidade de polimento.

A análise de regressão entre o conteúdo de proteínas e a intensidade de polimento gerou uma equação cúbica com valores de R² de 0,9627 e 0,8850 para os grãos de arroz PP e PV, respectivamente. Os teores de proteínas dos grãos de arroz integrais (0% de polimento) PP e PV foram de 8,0% e 8,1% (Tabela 7), respectivamente (Figura 17).

Resultados similares foram observados por Sompong et al. (2011) que encontraram teores de proteínas entre 7,16% e 10,85% em cultivares de grãos de arroz cultivados na Tailândia, China e Sri Lanka.

Os teores de proteínas dos grãos de arroz PP, para todas as intensidades de polimento, foram sempre menores que os conteúdos de proteínas do arroz PV. Quando 4% de intensidade de polimento foi aplicado ao arroz PP, houve uma redução de 10% no teor de proteínas, enquanto que nos grãos de arroz PV ocorreu uma redução de 2,5%, demonstrando que quanto maior a taxa de remoção do farelo, maior será a redução do teor de proteínas dos grãos.

Nos grãos PP 25% do teor total de proteínas está localizado na camada mais externa. Nos grãos com PV, para esta mesma intensidade de polimento a redução de proteínas foi de 12% em relação ao teor inicial, demonstrando que,

quando polidos com a mesma intensidade os grãos com PP apresentam menores teores de proteínas.

O arroz PV apresentou uma redução no teor de proteínas, em função da intensidade de polimento mais homogênia que nos grãos de arroz com PP, que apresentaram uma brusca redução quando foi realizado um polimento 4%, permitindo verificar que nos grãos de arroz com PV, as proteínas estão melhores distribuídas e localizadas, predominantemente, no endosperma,

O teor de lipídeos dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV), com diferentes intensidades de polimento, estão apresentados na Figura 17B. A análise de regressão entre o conteúdo de lipídeos e a intensidade de polimento ocasionou uma equação cúbica com valores de R^2 de 0,9886 e 0,9809 para o arroz PV e PV, respectivamente.

O arroz PP e o PV apresentaram conteúdo de lipídeos similares para os grãos integrais (0% de polimento), 2,9% e 3,1% (Tabela 8), respectivamente. No entanto, a distribuição de lipídeos nos grãos com diferentes coloração de pericarpo não apresentou o mesmo comportamento, quando foi realizado um polimento de 4% no arroz PV foi verificado uma redução de 47% no conteúdo de lipídeos, enquanto que no arroz PP somente ocorreu uma redução mais brusca quando este foi polido na intensidade de 7%, apresentando uma redução de 48%.

O conteúdo de lipídeos dos grãos de arroz pigmentado se igualaram, quando ocorreu uma perda de massa de 7% para ambas colorações de pericarpo, preto e vermelho, apresentando 1,53% e 1,49% (Tabela 8), respectivamente.

A continuidade da intensidade de polimento resultou em uma maior diminuição no conteúdo de lipídeos do arroz PP, quando comparado com o PV. Este comportamento demonstra a maior facilidade de remoção do farelo do arroz PV no início do processo de polimento, podendo, justificar a forte evidência de sua fina camada externa quando comparada com o arroz PP. Os lipídeos são os constituintes mais críticos na conservação dos grãos. Durante o armazenamento, este macronutriente altamente energético, é instável podendo sofrer vários processos de oxidação e hidrólise, aumentando a presença de peróxidos e ácidos graxos livres nos grãos.

Yoshida et al. (2010) encontraram maior conteúdo de lipídeos no arroz preto integral do que no arroz vermelho integral, diferindo do encontrado nesse estudo, onde foi observado comportamento oposto. No entanto, a composição química e

nutricional dos grãos de arroz pode variar consideravelmente, dependendo de diversos fatores, como influências ambientais, fatores genéticos, uso de fertilizantes, intensidade de polimento e condições de armazenamento dos grãos (HOUSTON, 1972).

O conteúdo de minerais em função da intensidade de polimento dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) estão apresentados na figura 17C. A análise de regressão entre o conteúdo de minerais e a intensidade de polimento ocasionou uma equação cúbica com valores de R^2 de 0,9908 e 0,8363 para o arroz PP e PV, respectivamente.

O conteúdo de minerais no arroz PV integral (0% de polimento) é cerca de 2,5 vezes maior que a concentração do arroz PP sob mesma condição. O arroz PV apresentou o conteúdo de minerais elevado mesmo quando houve uma remoção de 10% de massa desses grãos, estando ainda presente 3% (Tabela 9) de minerais. Em contrapartida, o arroz PP, polido a 10%, apresentou uma concentração de minerais de apenas 0,49% (Tabela 9). No entanto, a partir da intensidade de polimento de 12%, para ambas as colorações de pericarpo, a concentração de minerais foi bem reduzida apresentando, na maior intensidade de polimento (15%), o mesmo conteúdo de minerais.

Aproximadamente 80% do conteúdo de minerais presente no arroz PV utilizado neste estudo está distribuído na porção intermediária do grão, havendo uma redução de 3,7% para 0,56% (Tabela 9), quando foi realizado um polimento de 12%. No arroz PP, 65% dos minerais estão presentes na camada externa do grão.

Lamberts et al. (2007) estudaram o efeito do polimento sobre a cor e as propriedades nutricionais de grãos de arroz branco, relatando que entorno de 60% do total de minerais nos grãos de arroz estão distribuídos na fração do farelo (camada periférica).

Singh et al. (2000) estudaram a relação entre o conteúdo de minerais e a intensidade de polimento, em diferentes cultivares de arroz branco, descrevendo que os cultivares com maiores perdas de massa durante o polimento apresentaram maiores porcentagens de perdas de minerais.

No entanto, neste estudo o arroz PV apresentou menor perda de massa em comparação com arroz PP, indicando possuir a camada externa menos espessa (Figura 16), porém apresentou um maior conteúdo de minerais.

Itani et al. (2002) estudaram a distribuição de amilose, nitrogênio e outros minerais em grãos de arroz de diferentes características, encontrando que o conteúdo de amilose aumenta da camada externa para o interior do grão, ocorrendo o oposto com o nitrogênio e os minerais, que estão principalmente concentrados na camada periférica dos grãos tendo reduzidos os seus conteúdos com o aumento da intensidade de polimento.

Monks et al. (2013) estudaram efeito do polimento de grãos de arroz não pigmentados sobre a composição química, ácido fólico, ácidos graxos e suas propriedades tecnológicas, verificando que o aumento da intensidade de polimento acarreta diminuição no conteúdo de lipídeos, minerais, proteínas e fibras. Para os dois primeiros constituintes foram verificados reduções em todas as intensidades de polimento estudadas (0%, 8%, 10%, 12% e 14% de perda de massa). No conteúdo de proteínas e fibras foram observadas reduções em relação aos grãos integrais (0% de polimento). O aumento da intensidade de polimento de 8% até 14% não provocou reduções desses constituintes.

4.1.3 Relação entre a intensidade de polimento e o perfil colorimétrico de grãos moídos de arroz pigmentado

Para melhor ilustração das mudanças de coloração ocorridas em função da intensidade de polimento, a figura 18 apresenta uma fotografia capturada por fotógrafo profissional utilizando câmera digital de alta resolução.

As mudanças de coloração dos grãos de arroz pigmentados foram mensuradas utilizando colorímetro e os resultados obtidos para os valores de “L”, “a” e “b” em função da intensidade de polimento estão apresentados na figura 19.

As análises de regressão para essas variáveis ocasionaram equações cúbicas com valores de R^2 de 0,9987 e 0,9915 para os valores de “L”, R^2 de 0,9929 e 0,9972, para os valores de “a”, R^2 de 0,9832 e 0,9968, para os valores de “b”, o arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV), respectivamente.

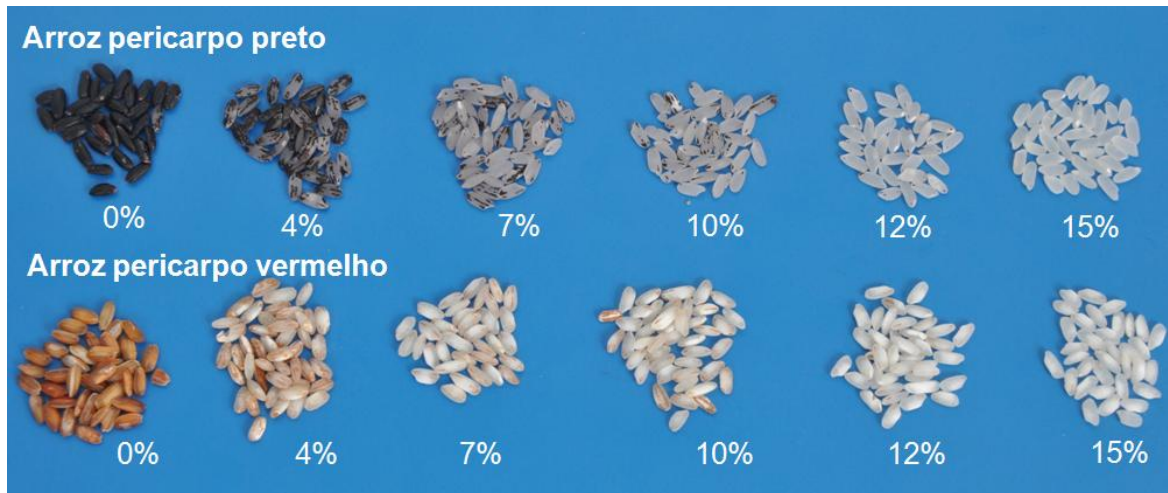


Figura 18 - Fotografia dos grãos de arroz pigmentado com diferentes intensidades de polimento.

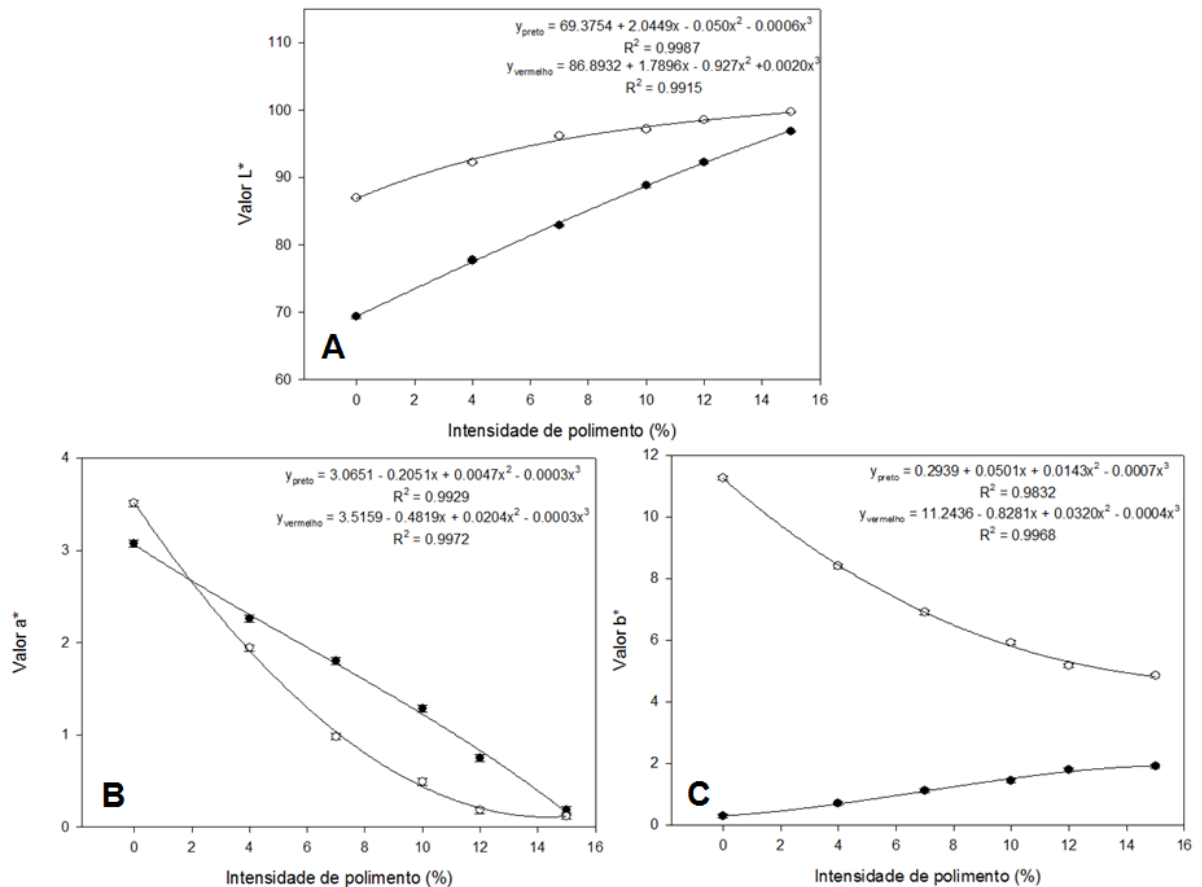


Figura 19 - Perfil colorimétrico de arroz preto (●) e vermelho (○) em diferentes intensidades de polimento; (A) luminosidade; cromática “a” (B) e cromática “b” (C).

O aumento da intensidade de polimento proporciona aumento da luminosidade (valor de “L”) dos grãos de arroz pigmentados (Figura 19A), tornando-os mais brancos, estando em concordância com Itani et al. (2002) e Champagne et

al. (2004) os quais afirmam que os pigmentos presentes no arroz estão predominantemente localizados nas camadas superficiais.

No arroz PP os valores de “L” variaram de 69,3 a 96,9 (Tabela 10), enquanto que no arroz PV os valores de “L” variaram de 87,0 a 99,7 (Tabela 10) ambos para os polimentos de 0% e 15%, respectivamente. De acordo com a figura 19A os valores de luminosidade do arroz PV, para todas as intensidades de polimento estudadas, foram maiores que a do arroz PP, tal fato ocorre devido a presença de pigmentos escuros na camada externa dos grãos de arroz PP, como as antocianinas que não estão presentes na periferia dos grãos de arroz PV (FINOCCHIARO, FERRARRI e GIANINETTI, 2010; SAIKIA et al., 2012).

Os grãos de arroz PV são mais luminosos com valores mais próximos ao branco, quando comparados com o arroz PP, na mesma intensidade de polimento, mesmo quando completamente polido (15% de polimento). Este fato pode ser atribuído ao endosperma ser mais opaco do que o endosperma do arroz PP, que possui este mais translúcido (Figura 18).

Os valores de “a” diminuíram com o aumento da intensidade de polimento tanto para o arroz com pericarpo preto (PP) como para os grãos com pericarpo vermelho (PV), variando de 3,07 a 0,18 (Tabela11) para o preto e de 3,51 a 0,12 (Tabela11) para o vermelho, nas intensidades de polimento de 0% e 15%, respectivamente (Figura 19B).

O arroz PV apresentou maior valor de “a” (verde ao vermelho), para a amostra com 0% de polimento, do que o arroz PP na mesma condição. Entretanto, com o aumento da intensidade de polimento o arroz PP passou a apresentar valores superiores que o arroz PV, demonstrando que os grãos de arroz PV apresentam maior quantidade de pigmentos avermelhados na forma integral (0% de polimento), concentrados na sua superfície, devido a fina camada externa do arroz PV (Figura 16).

Valores de “b” positivos indicam a presença de pigmentos amarelos na amostra, enquanto que valores negativos indicam a presença de pigmentos azuis. Para o arroz com pericarpo vermelho (PV) ocorreu uma diminuição nos valores de “b” com o aumento da intensidade de polimento (Figura 19C). Tal fato ocorre porque os pigmentos no grão de arroz estão mais concentrados no seu pericarpo, havendo uma redução desses compostos no seu interior (LAMBERT et al., 2007).

Nos grãos com pericarpo preto ocorreu um pequeno aumento nos valores de “b” com o aumento da intensidade de polimento (Figura 19C), justificado pela presença de antocianinas, que são os principais pigmentos escuros presentes no arroz PP. Estas estão concentradas na camada externa do grão havendo grandes reduções com o aumento da intensidade de polimento.

4.1.4 Relação entre a intensidade de polimento e o tempo de cocção de grãos de arroz pigmentado

Na figura 20 estão apresentados a relação entre o tempo de cocção e a intensidade de polimento dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV). A análise de regressão para a relação tempo de cocção e a intensidade de polimento gerou uma equação cúbica com valores de R^2 de 0,9688 e 0,9876 para os grãos de arroz PP e PV, respectivamente.

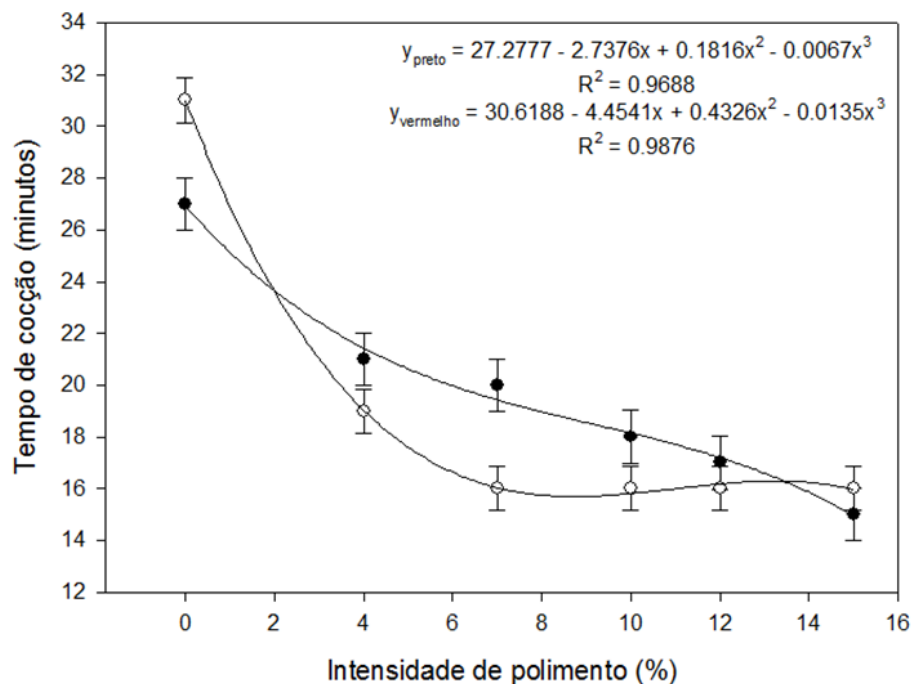


Figura 20 -Tempo de cocção do arroz preto (●) e vermelho (○) em função da intensidade de polimento.

O tempo de cocção tanto do arroz PP quanto o do arroz PV diminui com o aumento da intensidade de polimento. A difusão de água para o centro do grão de arroz é maior quanto maior a remoção da camada fibrosa de farelo (JULIANO e BECHTEL, 1985).

O tempo de cocção diminuiu de 31 para 16 minutos no arroz PV (Tabela 13) e de 27 para 15 minutos para o arroz PP (Tabela 13), com o aumento da intensidade de polimento de 0% para 15%. O arroz PV integral (0% de polimento) apresentou maior tempo de cocção que o arroz PP integral. Com a operação de polimento de 4% o tempo de cocção do arroz PV diminuiu para 19 minutos (Tabela 13), ficando abaixo do tempo do arroz PP, que apresentou um tempo de 21 minutos (Tabela 13).

A diminuição maior do tempo de cocção do arroz PV com o aumento da intensidade de polimento ocorre devido a sua camada periférica ser menos espessa que a do arroz PP, sendo necessária a remoção de 15% de massa para que os grãos de arroz de diferente coloração de pericarpo se iguallassem no tempo de cocção.

4.1.5 Relação entre a intensidade de polimento e as propriedades de textura dos grãos de arroz pigmentados

As propriedades de textura dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e dos grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV) foram analisadas em texturômetro, onde foram avaliados os dois principais parâmetros de textura, para grãos de arroz, dureza e adesividade, em função da intensidade de polimento que estão apresentados na figura 21.

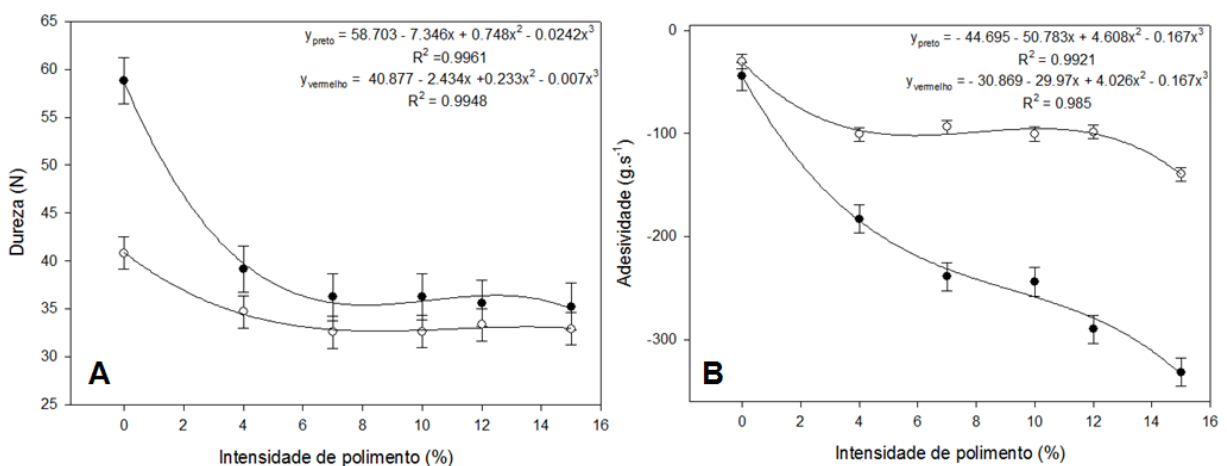


Figura 21 - Perfil texturométrico do arroz com pericarpo preto (●) e vermelho (○) em função da intensidade de polimento. Dureza (A) e adesividade (B)

A análise de regressão entre a dureza e a intensidade de polimento se ajustou a uma equação cúbica com valores de R² de 0,9961 e 0,9948 para os grãos de arroz PP e PV, respectivamente.

O polimento dos grãos de arroz pigmentado proporcionou a redução da dureza desses grãos, tanto para o arroz PP e PV, quando polidos, na intensidade de 4%, comparado aos grãos integrais (0% de polimento). A partir desta intensidade o aumento gradual não provocou alteração significativa no parâmetro de dureza (Tabela 14) para ambos os grãos de arroz com pericarpo pigmentado.

Monks et al. (2013) estudando efeitos da intensidade de polimento sobre as propriedades tecnológicas de grão de arroz de pericarpo não pigmentado também encontraram uma diminuição da dureza dos grãos com 8% de polimento em relação aos grãos integrais, relataram também que o aumento da intensidade de polimento não ocasionou alteração no parâmetro de dureza, estando de acordo com as observações encontradas neste estudo para grãos de arroz pigmentados.

O arroz PP apresentou maior dureza que o arroz PV (Tabela 14), nos grãos integrais (0% de polimento) e com 4% de polimento. A partir da intensidade de polimento de 7% não ocorreram alterações significativas nos valores de dureza dos grãos PP e PV.

Park, Kim e Kim (2001), definem dureza como a força requerida para a compressão dos grãos cozidos pelos dentes molares. Diversos constituintes do arroz são responsáveis por proporcionar dureza aos grãos, como o conteúdo de proteínas, cinzas, fibras e até mesmo o teor de amilose, além do processo aplicado ao grão como a intensidade de polimento, parboilização e armazenamentos dos grãos (MARTIN e FITZGERALD, 2002; SIRISOONTARALAK e NOOMHORM, 2007; LIU et al., 2011; MONKS et al., 2013).

Tanto o teor de lipídeos como o teor de amilose influenciam na dureza. A diminuição de lipídeos ocasiona aumento da dureza, já quanto menor o teor de amilose maior a maciez dos grãos de arroz devido a maior quantidade de espaços vazios com ar em seu interior (GULARTE, 2012). As proteínas possuem correlação positiva com a dureza dos grãos, quanto maior o teor de proteína maior a sua dureza. Isso ocorre porque durante o processo de cocção do arroz as proteínas se ligam com a água de cocção diminuindo à água disponível para a gelatinização do amido (MARTIN e FITZGERALD, 2002).

A dureza dos grãos de arroz PP integral e com 4% de polimento foram 30% e 11% maiores que a dureza do arroz PV (Tabela 14). Este apresentou maior conteúdo de proteína e minerais (Figuras 17A e 17C) do que os grãos de arroz PP, para os grãos integrais e polidos até 10%. Assim, a maior dureza do arroz PP com

0% e 4% de polimento, é explicada devido a sua camada periférica ser mais espessa (Figura 15), uma vez que possui um alto conteúdo de fibras.

A adesividade é definida como o grau em que o grão se adere aos lábios (PARK, KIM e KIM, 2001). A análise de regressão entre a adesividade e a intensidade de polimento gerou uma equação cúbica com valores de R^2 de 0,9961 e 0,9948 para os grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV), respectivamente (Figura 21B).

O aumento da intensidade de polimento ocasionou aumento da adesividade dos grãos de arroz pigmentados. A remoção das camadas periféricas do arroz proporciona a diminuição nos conteúdos de proteínas, lipídeos, fibras e minerais, fatores que interferem na absorção de água durante a cocção resultando em aumento na sua adesividades (PARK, KIM e KIM, 2001).

Mohapatra e Bal (2006) estudaram a qualidade de cocção e os atributos de textura de arroz cozido com diferentes intensidades de polimento e verificaram que a adesividade dos grãos de pericarpo não pigmentado aumenta com o aumento da intensidade de polimento, estando de acordo com o que foi verificado nesse estudo.

A adesividade dos grãos de arroz PP e arroz PV integrais (0% de polimento) foram muito similares, contudo, o aumento da intensidade de polimento acarretou um aumento maior na adesividade dos grãos de arroz PP quando comparados com o arroz PV (Tabela 15). Este comportamento dos grãos de arroz PP polidos está relacionada com o seu conteúdo de amilose. O arroz PP possui menor teor de amilose que o arroz PV (23% e 32%, respectivamente) justificado pelo fato de que o teor de amilose possui correlação negativa com a adesivisidade (MOHAPATRA e BAL, 2006; YU, MA e SUN, 2009).

4.1.6 Relação entre a intensidade de polimento e a concentração de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em grãos de arroz pigmentados

O teor de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em função da intensidade de polimentos de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) estão apresentados na figura 22.

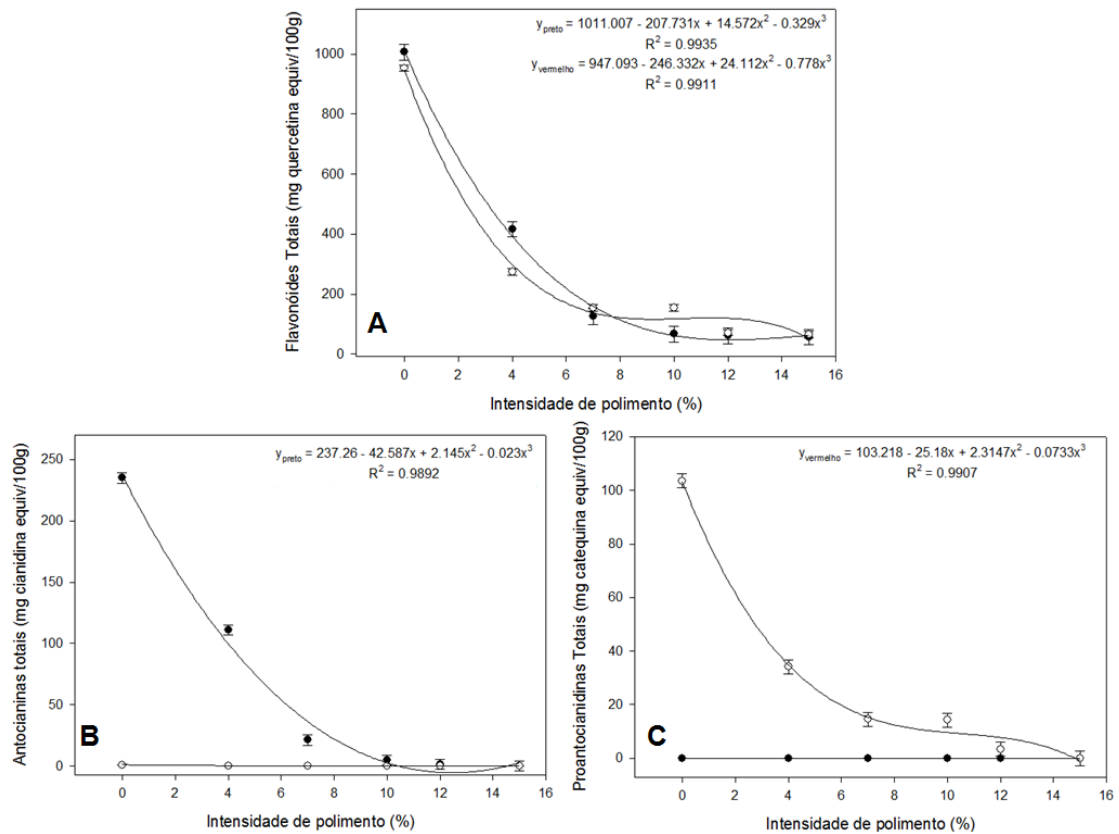


Figura 22 - Fitoquímicos em arroz com pericarpo preto (●) e pericarpo vermelho (○) em função da intensidade de polimento. (A) Flavonóides Totais; (B) Antocianinas totais e (C) Proantocianidinas totais.

Os flavonóides são a classe de compostos fenólicos mais abundantes nos vegetais. São compostos que apresentam dois anéis aromáticos ligados a três carbonos, dentro dessa classe existem diversos grupos que são classificados em função, principalmente, do grau de oxidação da cadeia de três carbonos, incluindo as antocianinas, as flavonas e os flavonóis (TAIZ e ZEIGER, 2009).

A análise de regressão entre o conteúdo de flavonóides totais e intensidade de polimento gerou uma equação cúbica com valores de R^2 de 0,9935 e 0,9911 para os grãos de arroz PP e arroz PV, respectivamente (Figura 22A).

O teor de flavonóides diminuiu com o aumento da intensidade de polimento até o polimento de 10% de perda de massa, tanto no arroz PP quanto no arroz PV. O conteúdo de flavonóides variou de 1006,0 a 56,3 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e de 953,0 a 64,8 $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ no arroz PP e no arroz PV (Tabela17), respectivamente, havendo uma redução superior a 90% ao final do polimento (15%) (Figura 22A).

O arroz PP apresentou maior conteúdo de flavonóides nas amostras com 0% e 4% de intensidade de polimento que o arroz PV, nas mesmas intensidades. Isso ocorreu porque o arroz PP apresenta em sua camada periférica as antocianinas, que

são um grupo de compostos que pertencem a classe dos flavonóides, diferentemente do arroz PV que não foram detectados esse composto.

A realização do polimento de apenas 4% aos grãos pigmentados ocasionou uma redução de 58% e 71% no conteúdo total de flavonóides no arroz PP e PV, respectivamente (Tabela 17). Essa maior redução observada no arroz PV está relacionada com a sua fina camada periférica (Figura 16), que faz com que a utilização de uma baixa intensidade de polimento proporcione grandes reduções nos seus constituintes, evidenciando a prevalência destes compostos nas camadas periféricas dos grãos.

Min et al. (2012) estudaram o conteúdo total de flavonóides em grãos de arroz de diferentes cultivares, incluindo grãos pigmentado e não pigmentados, verificaram que o arroz com pericarpo preto apresentou maior conteúdo de flavonóides que o arroz com pericarpo vermelho. Esses mesmos autores encontraram baixo conteúdo de flavonóides, $167 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ e $267 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$, no arroz vermelho e preto, respectivamente, sendo menores do que as verificadas neste estudo para os grãos integrais.

Kong e Lee (2007) estudaram o conteúdo de flavonóides de grãos de arroz com pericarpo preto, nos grãos integrais e polidos, concluindo que o polimento causa bruscas reduções no conteúdo de flavonóides totais. Diferenças nos conteúdos dos fitoquímicos presentes em grãos de arroz podem ocorrer devido a diversidades de genótipos e também pelo método de extração utilizado.

A análise de regressão entre o conteúdo de antocianinas totais e a intensidade de polimento e a regressão entre o conteúdo de proantocianidinas totais e a intensidade de polimento geraram equações cúbicas com valores de R^2 de 0,9892 e 0,9907 para os grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV), respectivamente (Figuras 22B e 22C, respectivamente).

Nos grãos de arroz PP foi detectada uma alta presença de antocianinas, $234,9 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ no arroz integral (Tabela 18), no entanto, não foi detectada a presença de proantocianidinas (Figuras 22B e 22C, respectivamente). Por outro lado, nos grãos de arroz PV foram verificados maiores presenças proantocianidinas, $103,5 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ no arroz integral (Tabela 19), enquanto que a presença de antocianinas não foi detectada.

Estudos anteriores realizados com arroz de pericarpo preto e de pericarpo vermelho relatam que no arroz preto há o predomínio de antocianinas e no arroz

vermelho é predominante a presença de proantocianidinas, onde as antocianinas são encontradas em quantidades mínimas ou indetectáveis (OKI et al., 2002; ABDEL AAL et al., 2006; FINOCCHIARO et al., 2007; FINOCCHIARO, FERRARI e GIANINETTI, 2010; MIN et al., 2011; SOMPONG et al. 2011; GUANARATNE et al., 2013).

O aumento da intensidade de polimento provocou a diminuição no teor de antocianinas e proantocianidinas no arroz PP e PV, respectivamente. A maioria dos fitoquímicos, como as antocianinas e proantocianidinas, em grãos de arroz encontram-se predominantemente na fração do farelo dos grãos, camada periférica, fazendo com que o polimento reduza o conteúdo desses compostos (MIN et al., 2012).

Abdel-Aal e Hucl (2003) estudando a composição e a estabilidade de antocianinas em grãos de trigo de diferentes colorações de pericarpo verificaram altas concentrações de antocianinas nos trigos de pericarpo azul e pericarpo roxo. Concluíram também que a concentração desses compostos variou na colheita dos diferentes anos estudados, no entanto, no trigo com pericarpo vermelho foram verificadas muito baixas concentrações de antocianinas e não foram verificadas diferenças estatísticas no conteúdo de antocianinas entre as diferentes safras estudadas.

O teor de antocianinas totais no arroz PP (Figura 22B) variou de 235 mg.100g⁻¹ para 1,4 mg.100g⁻¹ (Tabela 18), havendo uma redução de 99% no grão quando polido na intensidade de 12%, não sendo mais detectável a presença de antocianinas nos grãos polidos com 15% de perda de massa. Quando no polimento foi removido apenas 4% de farelo ocorreu uma redução de 53%, confirmando que as antocianinas estão predominantemente concentradas na camada mais periférica do grão de arroz.

Kong e Lee (2010) estudaram os antioxidantes em arroz com pericarpo preto em diferentes frações do grão (grão inteiro, farelo e endosperma) e encontraram maior conteúdo de antocianinas na fração do farelo, seguido pelo grão inteiro e, em menor concentração, no endosperma do grão. Nos grãos inteiros (integral) encontraram, para os dois cultivares estudados, concentrações de antocianinas totais de 189 mg.100 g⁻¹ e 100 mg.100 g⁻¹, sendo um pouco menor que o conteúdo encontrado nesse estudo para o grão integral (0% de polimento) que foi de 235 mg.100 g⁻¹.

No entanto, em outros estudos com arroz com pericarpo preto foram encontrados conteúdos maiores de antocianinas totais em grãos integrais (ABDEL-AAL et al., 2006; MIN et al., 2012). No estudo de Abdel-Aal et al. (2006) o arroz com pericarpo preto apresentou maior concentração de antocianinas entre todos os cereais estudados (arroz, milho, trigo e cevada) sendo encontrado um conteúdo de 327 mg.100 g⁻¹.

No estudo de Min et al. (2012) a concentração de antocianinas totais no arroz preto integral foi de 470 mg.100 g⁻¹, quando utilizados grãos de arroz com pericarpo preto da mesma cultivar, IAC 600.

Assim é possível verificar que a concentração de antocianinas no arroz difere tanto em relação ao cultivar utilizado quanto, também, a região de plantio, uma vez que a síntese de flavonóides em vegetais desempenha além da função de pigmentação, servindo como atrativos para polinizadores e dispersores de semente, também atuam como agente de defesa protegendo contra os danos causados pela luz ultravioleta, já que quanto maior a incidência de sol na região maior será a síntese de flavonóides nos vegetais (TAIZ e ZEIGER, 2009).

As principais antocianinas individuais encontradas no arroz PP integral foram cianidina-3-O-glicosídeo e peonidina-3-O-glicosídeo (dados não apresentados), no entanto, não foi possível a realização de suas concentrações. Estudos anteriores já haviam relatado que as duas principais antocianinas encontradas em grãos de arroz de pericarpo preto são essas mesmas encontradas neste estudo (ABDEL-AAL et al., 2006; YOUNG e RABALSKI, 2006; SOMPONG et al., 2011; HOU et al., 2013). Sompong et al. (2011) relatam que a antocianidina cianidina-3-O-glicosídeo perfazem 93% das antocianinas totais em grãos de arroz de pericarpo preto.

As proantocianidinas são também conhecidas como taninos condensados, sendo polímeros de flavan-3-ol, como as catequinas e epicatequinas. Como esses compostos, na presença de ácidos forte, são hidrolizados a antocianidinas eles apresentam essa denominação (TAIZ e ZEIGER, 2009; MIN et al., 2012).

A concentração de proantocianidinas no arroz PV variou de 103,5 mg.100 g⁻¹ a 3,4 mg.100 g⁻¹ (Tabela 19), quando foi realizado um polimento de 12% nos grãos, ocorrendo uma redução de 97% do seu conteúdo inicial (Figura 22C). Assim como no arroz PP que não foi detectado a presença de antocianinas nos grãos com 15% de polimento, no arroz PV também não houve detecção de proantocianidinas na mesma intensidade de polimento. Quando foi utilizado um polimento de 4% nos

grãos de arroz PV houve uma redução de 67% no conteúdo de proantocianidinas (Tabela 19). Essas assim como as antocianinas encontram localizadas na porção do farelo dos grãos de arroz, assim essa maior redução no conteúdo de proantocianidinas no arroz PV com 4% de polimento, quando comparado com a redução de antocianinas no arroz PP na mesma porcentagem de polimento, colabora para a percepção que os grãos de arroz PV apresentam uma camada periférica menos espessa (Figura 16).

Finocchiaro et al. (2007) estudaram a caracterização de compostos antioxidantes de arroz vermelho e arroz branco e suas alterações durante o processamento. Nesse estudo foram verificados o conteúdo de proantocianidinas em grãos de arroz vermelho sem cozimento em três diferentes formas: integral (sem polimento), polido com 3% e também nos grãos polidos com 6% de perda de massa. Foi verificado que o polimento acarretou uma brusca redução do conteúdo desse composto, 76% e 96% nos grãos com polimento de 3% e 6% de polimento, respectivamente.

Gunaratne et al. (2013) estudaram o conteúdo de proantocianidinas em 8 variedades de arroz vermelho e encontraram um valor médio de $169 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ nesses grãos na forma integral.

Min et al. (2012) relataram encontrar em arroz integral com pericarpo vermelho cultivar IITA 119 conteúdo de proantocianidinas de $202 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Porém, dois cultivares de arroz com pericarpo preto foram detectáveis quantidades desprezíveis de proantocianidinas.

4.1.7 Relação entre a intensidade de polimento e a concentração de fenóis totais

O teor dos compostos fenólicos totais, tanto na forma solúvel quanto insolúvel, além do somatório de solúveis e insolúveis (totais) em função da intensidade de polimentos de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) estão apresentados na figura 23. As análises de regressão para essas variáveis se ajustaram a equações cúbicas com valores de R^2 de 0,9947 e 0,9981 para os fenólicos totais (Figura 23A), R^2 de 0,9983 e 0,9976, para os fenólicos solúveis (Figura 23B) e R^2 de 0,9192 e 0,9961, para os fenólicos insolúveis

(Figura 23C), em arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV), respectivamente.

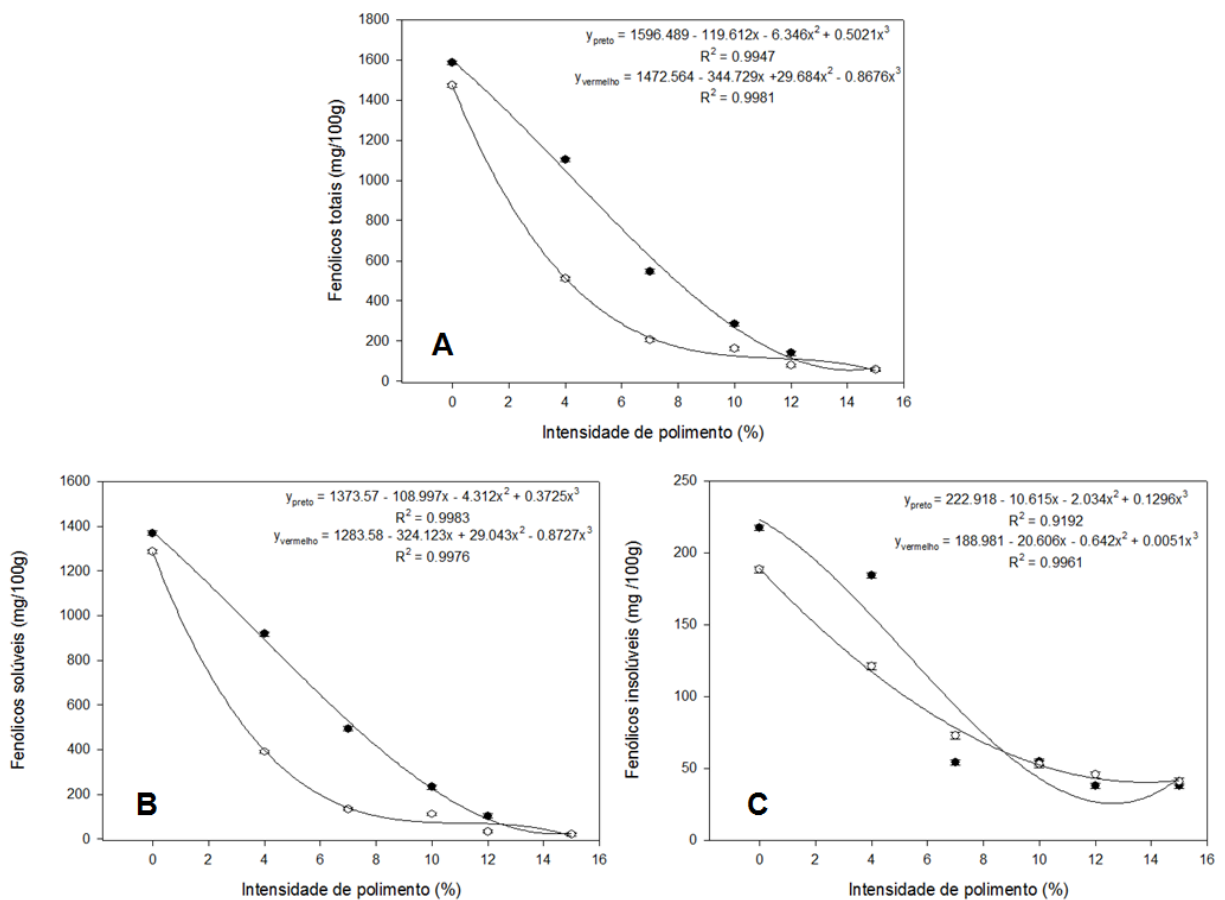


Figura 23 - Compostos fenólicos em arroz com pericarpo preto (●) e vermelho (○) em função da intensidade de polimento; (A) Fenólicos Totais; (B) Fenólicos solúveis e (C) Fenólicos insolúveis.

Os compostos fenólicos são substâncias que possuem pelo menos um anel aromático em sua estrutura com substituintes ligados. Apresentam estrutura variável, englobando desde moléculas simples até moléculas altamente polimerizadas, constituindo um grupo altamente heterogêneo, destacando-se entre eles os flavonóides, ácidos fenólicos, taninos e ligninas (ANGELO e JORGE, 2007; TAIZ e ZEIGER, 2009). A concentração de polifenóis em grãos de arroz pigmentados aumenta do endosperma para a fração do farelo, camadas externas (KONG e LEE, 2010; GUNARATNE et al., 2013). Assim, neste estudo, também foi verificado que os compostos fenólicos nos grãos de arroz pigmentados, arroz PP e arroz PV, diminuíram com o aumento da intensidade de polimento (Figura 23), confirmando que estes localizam-se predominantemente na camada periférica do grão de arroz.

O teor de compostos fenólicos solúveis foi 6 a 7 vezes (Tabela 21 e 22) maior que o teor de compostos fenólicos insolúveis no arroz PP e arroz PV,

respectivamente (Figuras 23B e 23C, respectivamente). Os compostos fenólicos são classificados em dois grupos, os fenólicos solúveis e os fenólicos insolúveis. Os solúveis são os compostos fenólicos de baixo e intermediário peso molecular que podem ser extraídos com solventes orgânicos. Já os insolúveis são os fenólicos de alto peso molecular ou aqueles que estão ligados à fibras e proteínas, constituindo o resíduo da extração orgânica dos fenólicos (PÉREZ-JIMÉNEZ e SAURA-CALIXTO, 2005).

Embora alguns estudos anteriores relatem a predominância de compostos fenólicos insolúveis em grãos de arroz, esse comportamento não foi verificado neste estudo (ADOM e LIU, 2002; PÉREZ-JIMÉNEZ e SAURA-CALIXTO, 2005). No entanto, existem estudos que relatam maior conteúdo de compostos fenólicos solúveis do que compostos fenólicos insolúveis, estão de acordo com o que foi observado neste estudo (MIRA et al., 2009; KONG e LEE, 2010; MIN et al., 2011; MIN et al., 2012).

Mira et al. (2009) perceberam que mesmo após repetidas extrações de fenólicos insolúveis, a cor do extrato ainda permanecia rosa, indicando que não foi possível a completa extração desses compostos. Este mesmo comportamento também foi observado nesse estudo, indicando o baixo conteúdo de fenólicos insolúveis nos grãos pesquisados.

Um dos fatores que interfere na quantificação desses compostos, consiste na metodologia utilizada para a extração dos compostos fenólicos insolúveis, sendo a extração com hidróxido de sódio a mais utilizada (FINOCCHIARO, FERRARI e GIANINETTI, 2010; KONG e LEE, 2010; QUI, LIU e BETA, 2010; VICHAPONG et al., 2010; SOMPONG et al., 2011).

Zhou et al. (2004) demonstraram em seu estudo de extração de ácido fenólicos em grãos de arroz, que a utilização de enzimas alfa-amilase antes da extração com hidróxido de sódio permite uma extração mais eficiente dos fenólicos insolúveis devido a minimização na formação de gomas, observada quando não utiliza-se enzimas na extração, que interferem no rendimento de ácido fenólicos extraídos, que ficam parcialmente retidos nestas gomas.

O arroz PP integral (0% de polimento) apresentou maior teor de compostos fenólicos solúveis e insolúveis que o arroz PV integral (Tabelas 21 e 22, respectivamente). Sompong et al. (2009) estudaram o teor total de fenólicos em variedades de arroz preto e vermelho da Tailândia, China e Sri Lanka e verificaram

que houve diferença significativa no teor de fenólicos totais entre as variedades, porém, não entre as duas colorações de arroz pigmentado. No arroz vermelho o teor de fenólicos variou de 79,2 mg.100 g⁻¹ para 691,4 mg.100 g⁻¹, no arroz preto houve uma variação de 336,69 mg.100g⁻¹ para 665,16 mg.100 g⁻¹, onde os compostos fenólicos totais foram calculados a partir da curva do ácido ferúlico.

Shen et al. (2009), também analisou o conteúdo de fenólicos totais em arroz preto e arroz vermelho, no entanto, foi expresso em mg de ácido gálico por 100 g de amostra, bem como neste estudo, e encontraram em arroz preto integral, um conteúdo médio de 1055,7 mg.100 g⁻¹, enquanto que o arroz vermelho integral apresentou um conteúdo médio de 470,1 mg.100 g⁻¹, ou seja, o arroz preto apresentou maior conteúdo de fenólicos totais que o arroz vermelho, estando de acordo com os resultados encontrados neste estudo.

O teor de compostos fenólicos solúveis reduziu 69,1% (Tabela 21) quando foi realizado um polimento de 4% no grão de arroz PV (Figura 23B). Esta redução foi similar a redução ocorrida com o teor de flavonóides totais, nessa mesma intensidade de polimento (redução de 71,7% quando o arroz vermelho foi polido com 4%). Quando a maior intensidade de polimento utilizada nesse estudo (15%) foi aplicada para ambas as colorações de pericarpo, foi observado redução de 98,5% no teor dos compostos fenólicos solúveis (Tabela 21), enquanto que, nas mesmas condições de polimento, foram observadas reduções de 82,6% e 78,4% no teor de fenólicos insolúveis (Tabela 22) no arroz PP e no arroz PV, respectivamente.

Este fato é um indicativo que a maior parte dos fenólicos solúveis nos grãos de arroz pigmentados estão distribuídos na camada externa da cariopse do grão, enquanto uma considerável fração dos fenólicos insolúveis (quase 20%) estão distribuídos no seu endosperma.

O teor de compostos fenólicos totais (Figura 23A), que representam a soma dos compostos fenólicos solúveis e insolúveis, variaram de 1586 mg.100 g⁻¹ para 57,8 mg.100 g⁻¹ no arroz PP e de 1474 mg.100 g⁻¹ para 59,3 mg.100 g⁻¹ no arroz PV (Tabela 20), nas diferentes intensidades de polimento utilizadas neste estudo (0% a 15%). Os teores de fenólicos totais foram ditados pelo teor de fenólicos solúveis, já que esses contribuíram com 86% e 87% dos fenólicos totais no arroz PP e no arroz PV, respectivamente, nos grãos integrais (0% polimento).

O teor dos compostos fenólicos totais no arroz PP foram maiores que no PV em todas as intensidades de polimento até 12%, sendo que somente na maior

intensidade de polimento, 15% (Tabela 20), os teores de fenólicos totais nos grãos de arroz pigmentados não apresentaram diferenças estatísticas ($p < 0.05$).

Min et al. (2011) verificaram que as diferenças encontradas no teor de fenólicos totais ocorreram, principalmente, devido ao teor de fenólicos solúveis, já que estes corresponderam a 90% do fenólicos totais em arroz vermelho e 86% e 75% para duas variedades de arroz preto estudadas, no entanto, a variedade de arroz vermelho pesquisada apresentou maior teor de fenólicos totais.

4.1.8 Caracterização dos ácidos fenólicos individuais

A concentração dos ácidos fenólicos individuais, da fração do extrato solúvel e da fração do extrato insolúvel dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Teor de ácidos fenólicos individuais ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV), ambos na forma integral, de seus extratos solúveis e insolúveis

Ácidos fenólicos	Teor de ácidos fenólicos individuais ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ de amostra)			
	Arroz PP integral		Arroz PV integral	
	Fração solúvel	Fração insolúvel	Fração solúvel	Fração insolúvel
Ácido ferúlico	2,57	8,75	5,91	3,72
Ácido 3,4-hidroxibenzóico	5,89	5,23	n.d*	n.d
Ácido p-cumárico	0,54	2,1	n.d	1,01
Ácido vanílico	1,04	1,97	n.d	n.d
Ácido gálico	0,83	n.d	1,44	n.d
Ácido 4-hidrobenczóico	n.d	2,68	n.d	1,24

*n.d = não detectável

Os grãos de arroz PP e PV apresentam diferentes perfis e teores de ácidos fenólicos individuais, tanto em sua fração do extrato solúvel quanto na fração do extrato insolúvel (Tabela 5).

Os resultados mostram que embora os teores de fenólicos totais entre os grãos PP e PV sejam semelhantes, o perfil e o teor destes compostos individualizados são bastante distintos.

No arroz PP o principal ácido fenólico verificado na fração solúvel é o ácido 3,4-hidroxibenzóico, também conhecido como ácido protocatecólico, seguido pelo ácido ferúlico e em menores concentrações os ácidos gálico e p-cumárico. Na fração insolúvel o principal ácido fenólico encontrado foi o ácido ferúlico, apresentando-se numa concentração 3,4 vezes maior que na fração solúvel. Na fração insolúvel dos grãos de arroz preto também foi verificado a presença do ácido 4-hidrobencóico que não foi detectado na fração solúvel desse grão.

Na fração solúvel do arroz PV somente dois ácidos fenólicos foram identificados, o ácido gálico e o ácido ferúlico, sendo este o encontrado em maior concentração. Na fração insolúvel do arroz PV o principal ácido fenólico encontrado foi o ácido ferúlico, assim como na fração insolúvel do arroz PP, já em menores concentrações, também foram identificados os ácidos p-cumárico e 4-hidrobencóico.

Sompong et al. (2011) estudaram os fenólicos individuais em grãos de arroz de pericarpo preto e vermelho e verificaram que o ácido ferúlico foi o principal ácido fenólico encontrado na fração do extrato insolúveis em ambos os grãos pigmentados. Nos grãos de arroz vermelho os principais ácidos fenólicos identificados foram os ácidos ferúlicos e protocatecólico, já no arroz preto os principais foram os ácidos protocatecólico e vanílico.

Vichapong et al. (2010) estudaram o perfil dos ácidos fenólicos em grãos de arroz pigmentado (pericarpo preto e pericarpo vermelho) e arroz não pigmentado verificando que em todas as variedades pesquisadas o ácido ferúlico foi o principal ácido fenólico na fração do extrato solúvel e na fração do extrato insolúvel, os principais ácidos identificados foram tanto o ferúlico como o p-cumárico.

4.1.9 Relação entre a intensidade de polimento e a capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos extratos fenólicos solúveis, insolúveis e totais dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e dos grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV), mensurados por DPPH e ABTS estão apresentadas na figura 24.

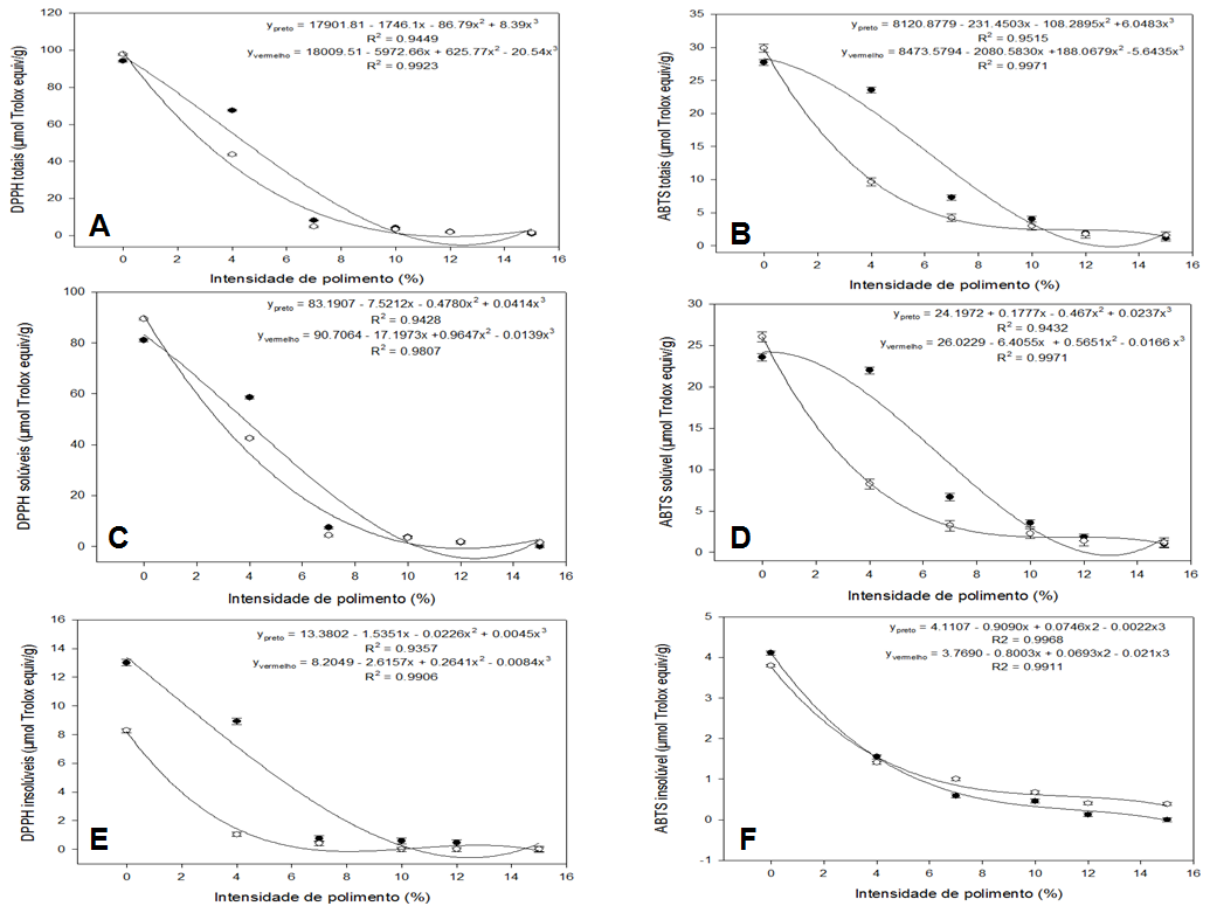


Figura 24 - Capacidade Antioxidante em arroz preto (●) e vermelho (○) em função da intensidade de polimento; (A) DPPH Totais; (B) ABTS Totais; (C) DPPH solúveis; (D) ABTS solúveis; (E) DPPH insolúveis; (F) ABTS Insolúveis.

Os grãos de arroz integrais (0% de polimento) e os grãos polidos na intensidade de até 4% de polimento, PP e PV, apresentaram maior atividade sequestradora de radicais livres por DPPH do que por ABTS (Figuras 24A e 24B, respectivamente), porém quando a intensidade de polimento foi superior a 7% essa diferença não foi observada. Segundo Kim et al. (2002) a determinação da capacidade antioxidante por ABTS baseia-se na geração do cátion $ABTS^+$ azul/verde, que é aplicável tanto para compostos de natureza hidrofílica quanto lipofílica, enquanto que o método de DPPH, a geração do radical ocorre quando o reagente está dissolvido em meios orgânicos e é, por isso, aplicável a sistemas hidrofóbicos.

Essa diferença observada nos valores de DPPH e ABTS nas amostras de arroz com 0% e 4% de polimento pode ser atribuída a presença de compostos hidrofóbicos, tais como os homólogos da vitamina E e orizanóis presentes na camada de aleurona, que esta localizada na camada periférica, sendo mais

disponíveis para atividade antioxidante por DPPH, já que este é mais aplicável a sistemas hidrofóbicos.

Com o aumento da intensidade de polimento, ocorre a remoção desses compostos mais hidrofóbicos, que se encontram na porção do farelo de arroz, fazendo com que o conteúdo da capacidade antioxidante, tanto por DPPH quanto por ABTS, dos extratos fenólicos dos grãos de arroz na demais intensidade de polimento são muito similares.

Floegel et al. (2011) compararam a capacidade antioxidante por DPPH e ABTS de 18 frutas, 13 vegetais e 19 bebidas, verificando que na maioria dos produtos estudados os valores de ABTS foram maiores que os valores de DPPH.

As análises de regressão para capacidade antioxidante avaliada por DPPH resultaram em equações cúbicas com valores de R^2 de 0,9449 e 0,9923 para DPPH totais, R^2 de 0,9428 e 0,9807 (Figura 24A), para DPPH solúveis e R^2 de 0,9357 e 0,9906 (Figura 24C), para DPPH insolúveis (Figura 24E), para o arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV), respectivamente.

As capacidades antioxidantes por DPPH dos extratos solúveis com 0% de polimento (integral) foram 6 e 10 vezes maiores que as capacidades antioxidantes dos extratos insolúveis no arroz PP e no arroz PV (Tabela 24), respectivamente, assim como foi verificado na relação entre os compostos fenólicos solúveis e insolúveis (Figuras 22B e 22C, respectivamente). O arroz PV integral apresentou com 0% de intensidade de polimento maior capacidade antioxidante para o extrato solúvel que o arroz PP integral, embora tenha ocorrido o oposto com os compostos fenólicos solúveis, onde o arroz PP apresentou maior teor que o arroz PV.

Como visto na figura 21C, entorno de 67% de proantocianidinas são perdidas quando foi realizado o polimento de 4% no grão de arroz PV. Assim, essa maior capacidade antioxidante do arroz PV com 0% de polimento deve-se ao seu alto teor de proantocianidinas na camada externa (farelo).

De acordo com Min et al. (2012), o conteúdo de proantocianidinas totais na camada externa do farelo de arroz vermelho tem correlação positiva com a capacidade antioxidante por DPPH do extrato fenólico solúvel.

Cai et al. (2006) relataram em seu estudo que as proantocianidinas apresentam altíssima capacidade antioxidante, com maiores valores quando comparados a diversos outros compostos fenólicos, ocorrendo devido a grande

quantidade de grupos hidroxilas (especialmente grupamentos orto-hidroxil) presente na estrutura de sua molécula.

Min et al. (2012) estudaram a capacidade antioxidante de grãos de arroz preto, cultivar IAC-600, verificaram 3 e 2 vezes menores valores para a capacidade antioxidante do extrato solúvel e insolúvel, respectivamente, que os valores verificados neste estudo.

Walter et al. (2011) verificaram a capacidade antioxidante em 16 cultivares de arroz com pericarpo vermelho e um cultivar com pericarpo preto, IAC-600, todos na forma integral, e obtiveram o mesmo comportamento que o encontrado neste estudo. Em geral, embora o arroz com pericarpo preto tenha apresentado maior conteúdo de compostos fenólicos totais quando comparado com as cultivares de arroz com pericarpo vermelho, com exceção a uma amostra de arroz com pericarpo vermelho, a capacidade antioxidante de 7 cultivares de arroz vermelho apresentaram maior capacidade antioxidante que o cultivar IAC-600. Diferenças na capacidade antioxidante em uma mesma cultivar pode ocorrer devido ao método e/ou procedimento de extração como também devido às condições ambientais de produção dos grãos de arroz.

As análises de regressão para capacidade antioxidante avaliada por ABTS ocasionaram equações cúbica com valores de R^2 de 0,9515 e 0,9971 para ABTS totais (Figura 24B), R^2 de 0,9432 e 0,9971, para ABTS solúveis (Figura 24D) e R^2 de 0,9968 e 0,9911, para ABTS insolúveis (Figura 24F), para o arroz com pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV), respectivamente.

Assim como foi observado na capacidade antioxidante por DPPH, a capacidade antioxidante por ABTS das frações solúveis foram bem maiores, 6 e 7 vezes, que a capacidade antioxidante dos extratos insolúveis no arroz PP e no arroz PV (Tabelas 27 e 28), respectivamente, para os grãos arroz integrais. A maior capacidade antioxidante do arroz PV integral em comparação como arroz PP integral, também foi confirmada pela análise de ABTS, observando-se que o polimento de 4% do grão provoca uma redução de 68% na capacidade antioxidante do arroz PV.

Gunaratne et al. (2013) avaliaram a capacidade antioxidante por ABTS de 8 variedades de grãos de arroz com pericarpo vermelho, encontrando uma variação de 17,3 a 7,1 $\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$ nos grãos na forma integral, valores esses menores que o encontrado nesse estudo para o arroz PV integral. Os mesmos

autores observaram uma brusca redução na capacidade antioxidante dos grãos de arroz vermelho quando estes passaram pela operação de polimento (8% de perda de massa), tendo com reduções de até 10 vezes.

Cai et al. (2006) investigaram a relação entre capacidade antioxidante através dos métodos de ABTS e DPPH em diversos compostos fenólicos e verificaram que houve uma alta correlação positiva entre esses dois métodos em todos os testes com os diversos compostos fenólicos, indicando que as análises resultantes desses testes foram consistentes.

4.2 Estudo 2 Efeitos da parboilização e da intensidade de polimento nos metabólitos primários e secundários, parâmetros de cor, textura e cocção de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho

4.2.1 Teores de proteínas, lipídeos e minerais de grãos arroz pigmentado parboilizados

Nas tabelas 6, 7 e 8 estão apresentados os teores de proteínas, teores de lipídeos e teores de minerais de grãos de arroz PP e PV não parboilizados (NP) e parboilizados (P) em diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15% de polimento).

Tabela 6 – Teor proteico de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	8,0±0,1 ^{*aA}	7,2±0,1 ^{bC}	7,1±0,01 ^{bC}	7,0±0,01 ^{bC}	6,7±0,1 ^{cC}	6,3±0,1 ^{dC}
PP P	7,4±0,1 ^{aB}	7,4±0,1 ^{abC}	6,9±0,04 ^{bcC}	6,8±0,02 ^{cD}	6,6±0,2 ^{cC}	6,6±0,1 ^{cC}
PV N-P	8,1±0,1 ^{aA}	7,9±0,1 ^{abB}	7,7±0,1 ^{bcB}	7,6±0,05 ^{cB}	7,6±0,1 ^{cB}	7,1±0,2 ^{dB}
PV P	7,4±0,1 ^{bB}	8,7±0,05 ^A	8,6±0,1 ^{aA}	8,7±0,1 ^{aA}	8,7±0,1 ^{aA}	8,6±0,1 ^{aA}

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

Tabela 7 – Teor lipídico de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	2,89±0,01 ^{aB}	2,66±0,01 ^{bA}	1,53±0,03 ^{cA}	0,53±0,01 ^{dB}	0,41±0,01 ^{eB}	0,12±0,01 ^{fBC}
PP P	2,60±0,04 ^{aC}	1,47±0,01 ^{bD}	0,67±0,01 ^{cB}	0,29±0,01 ^{dC}	0,18±0,01 ^{eC}	0,15±0,01 ^{eB}
PV N-P	3,11±0,1 ^{aA}	1,75±0,03 ^{bB}	1,49±0,10 ^{cA}	1,15±0,10 ^{dA}	0,75±0,05 ^{eA}	0,66±0,03 ^{eA}
PV P	3,04±0,04 ^{aA}	1,6±0,03 ^{bC}	0,69±0,02 ^{cB}	0,20±0,01 ^{dC}	0,16±0,01 ^{dC}	0,10±0,01 ^{eC}

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05)

Tabela 8 – Teor de minerais de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	1,54±0,04 ^{aB}	1,15±0,02 ^{bB}	0,88±0,05 ^{cB}	0,49±0,01 ^{dC}	0,46±0,03 ^{dC}	0,37±0,02 ^{eC}
PP P	1,63±0,03 ^{aB}	1,16±0,03 ^{bB}	0,89±0,02 ^{cB}	0,81±0,01 ^{dB}	0,72±0,04 ^{dA}	0,7±0,02 ^{dA}
PV N-P	3,73±0,1 ^{aA}	3,18±0,2 ^{bA}	3,1±0,02 ^{bA}	3,09±0,1 ^{bA}	0,56±0,02 ^{cB}	0,32±0,03 ^{cD}
PV P	1,62±0,06 ^{aB}	1,11±0,03 ^{bB}	0,8±0,01 ^{cC}	0,68±0,01 ^{cB}	0,65±0,02 ^{cA}	0,59±0,01 ^{dB}

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

Tanto o arroz PP quanto o arroz PV apresentaram menores proporções de proteínas em grãos integrais após o processo de parboilização indicando que houve lixiviação para água de parboilização (Tabela 6). No arroz PP parboilizado o conteúdo de proteínas variou de 7,4 a 6,6% para os grãos de arroz integral e os grãos com maior intensidade de polimento (15% de polimento). No arroz PV esta variação foi 7,4 a 8,6% para as mesmas condições.

No arroz PV além de ocorrer à lixiviação das proteínas para água de encharcamento também foi verificada migração dessas para o interior do grão, visto que houve um incremento de 17,4% de proteínas quando comparados o arroz PV com 15% de polimento parboilizado e não parboilizado e a concentração proporcional desta fração após o polimento, uma vez que nesta operação há remoção da camada externa que após a migração provocada pela parboilização ficou mais escassa. Não havendo diferença significativa nas mesmas amostras do arroz PP. Isso demonstra que as proteínas do arroz PV apresentam maior mobilidade para migrarem da camada periférica do grão pra seu endosperma do que

o arroz PP após o processo de parboilização. Este processo promoveu em uma reorganização da fração lipídica dentro dos grãos de arroz tanto PP quanto PV (Tabela 7), ocorrendo em ambos uma lixiviação dos lipídeos para a camada periférica do grão.

No caso do arroz PP houve além da lixiviação dos lipídeos para a camada mais externa da cariopse e para a água de parboilização, já que ocorreu uma redução de 10% de lipídeos quando comparados os grãos de arroz PP integrais sem parboilizar e após a parboilização, passando de 2,89% para 2,60% do conteúdo lipídico, respectivamente (Tabela 7). Os teores de lipídeos nos grãos de arroz PP foram menores em todas as intensidades de polimento nos grãos parboilizados em comparação não parboilizados, com exceção dos grãos submetidos a 15% de polimento que não apresentaram diferença significativa.

No arroz PV, o processo de parboilização também provocou a lixiviação dos lipídeos para a camada periférica do grão, no entanto, não houve a lixiviação desse composto para a água de parboilização, visto que o grão de arroz PV integral parboilizado não apresentou diferença significativa no teor de lipídeos em relação ao arroz integral não parboilizado (Tabela 7). No entanto, assim como o ocorrido com o arroz PP, o conteúdo de lipídeos dos grãos nas demais intensidades de polimento (de 4% a 15%) foram sempre menores nos grãos parboilizados em comparação com os mesmos grãos não parboilizados, demonstrando que ocorreu a lixiviação de lipídeos do interior do grão para a sua periferia.

Oli et al. (2014) relata em seu estudo de revisão sobre o arroz parboilizado que durante o processo de parboilização os corpos lipídicos são quebrados ocorrendo assim sua lixiviação para a superfície da cariopse.

Segundo Derycke et al. (2005) na parboilização dos grãos de arroz ocorre a formação de um complexo amilose-lipídeo. Ong e Blanshard (1995) também observaram em seus estudos que os amidos de arroz desengordurados apresentaram maior percentual de amilose lixiviada do que os amidos que apresentavam lipídeos em seu conteúdo, demonstrando que ocorre uma complexação da amilose com lipídeos durante o aquecimento da suspensão de amido em água. Assim durante o processo de parboilização pode ter havido a formação desse complexo amilose-lipídeo e com isso a redução do conteúdo lipídico dos grãos parboilizados, aumentando a dificuldade de extração e quantificação.

Saeed et al. (2011) verificaram que ocorreu lixiviação de lipídeos das camadas internas para as camadas externas dos grãos de arroz durante o processo de parboilização.

Quanto ao teor de minerais nos grãos de arroz pigmentado parboilizados é possível verificar que ocorreram fenômenos diferentes entre o arroz PP e o arroz PV. Nos grãos de arroz PP o teor de minerais totais no arroz integral não foi alterado, não havendo diferença entre os grãos integrais não parboilizado e os grãos parboilizados (Tabela 8).

Esse mesmo comportamento foi observado nos grãos com intensidade de polimento de 4% e 7%, que apresentaram mesmo teor de minerais nos grãos parboilizados em relação às amostras não parboilizadas, o que demonstra que não houve perdas e ganhos de minerais durante o processo hidrotérmico utilizado. No entanto, em grãos com intensidade de polimento superior a 10%, em arroz PP parboilizado, é possível verificar que houve uma migração de minerais que anteriormente se encontravam na periferia dos grãos para o seu interior, uma vez que ocorreu um aumento no teor de minerais nos grãos parboilizados em relação as amostras não parboilizadas, para uma mesma intensidade de polimento (amostras com 10%, 12% e 15% de polimento), onde foram observados incrementos de 40%, 36% e 47%, respectivamente.

Heinemann et al. (2005) realizaram um estudo comparativo entre a composição nutricional de arroz não parboilizado e arroz parboilizados, e verificaram que na variedade de arroz não pigmentado estudada não ocorreu diferença significativa entre o teor de minerais dos grãos integrais não parboilizado e parboilizado. Porém, quando o teor de minerais foi analisado nos grãos polidos, foi observada uma retenção de 18% de minerais no arroz parboilizado em relação ao arroz não parboilizado, assim como houve neste estudo.

Segundo Amato et al. (2012) durante a etapa de encharcamento no processo de parboilização do arroz as vitaminas, minerais e outros compostos hidrossolúveis que estão concentrados na periferia do grão são conduzidos pela água, através da solubilização desses compostos, para o centro dos grãos, o que proporciona um arroz parboilizado polido mais rico nesses compostos em relação ao grão polido que não foi parboilizado.

Já no arroz PV parboilizado é possível verificar (Tabela 8) que ocorreu uma lixiviação dos minerais para água de parboilização, visto que ocorreu uma redução

de 56,6% no conteúdo de minerais do arroz parboilizado integral em relação ao arroz não parboilizado integral.

Heinemann et al. (2005) observaram que a parboilização provocou perdas nos teores de minerais como potássio (K) e fósforo (P) em relação ao arroz integral não parboilizado. A redução do teor de minerais nos grãos de arroz PV parboilizados em relação aos grãos não parboilizados foram observadas nas amostras com até 10% de intensidade de polimento.

4.2.2 Perfil colorimétrico de grãos moídos de arroz pigmentado parboilizados

Nas figuras 25 e 26 estão apresentadas as fotografias dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e dos grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV), respectivamente, antes (NP) e após o processo de parboilização (P) submetidos a diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15% de polimento).

Os valores de luminosidade (eixo “L”) e das coordenadas “a” e “b” da análise do perfil colorimétrico de grãos de arroz PP e PV não parboilizados (NP) e parboilizados (P) em diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15% de polimento) estão apresentados nas tabelas 9, 10 e 11, respectivamente.

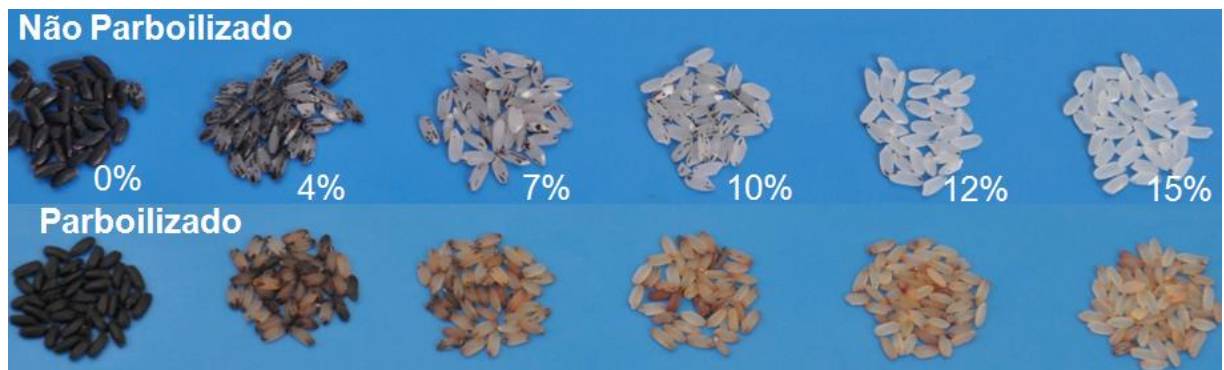


Figura 25 - Fotografia de grãos de arroz com pericarpo preto não parboilizados e parboilizados em diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15%).

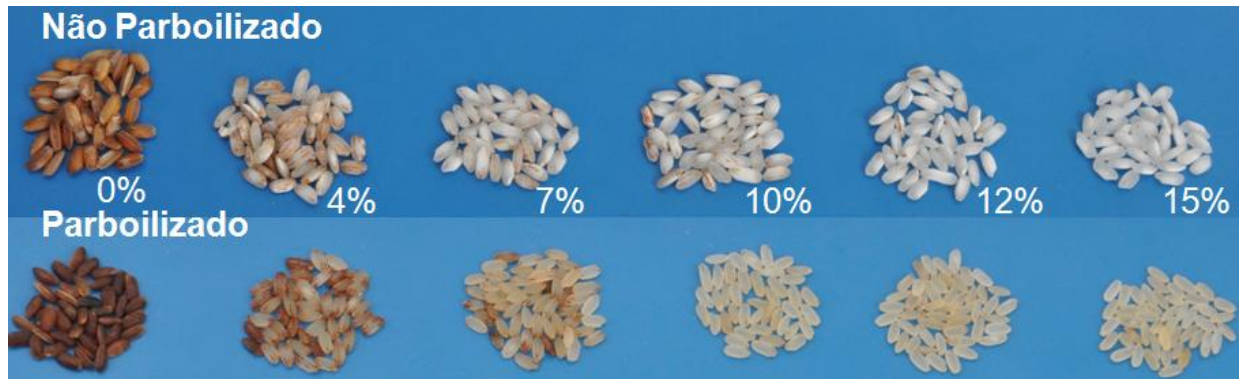


Figura 26 - Fotografia de grãos de arroz com pericarpo vermelho não parboilizados e parboilizados em diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15%).

Tabela 9 – Luminosidade “L” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	69,3±0,5 ^{fB}	77,7±0,3 ^{eC}	82,9±0,3 ^{dC}	88,8±0,2 ^{cB}	92,3±0,2 ^{bB}	96,9±0,2 ^{aB}
PP P	66,6±0,2 ^{dD}	76,2±0,3 ^{cD}	81,7±0,9 ^{bD}	87,2±1,6 ^{aC}	87,9±0,5 ^{aD}	87,7±0,9 ^{aD}
PV N-P	87±0,2 ^{fA}	92,3±0,3 ^{eA}	96,2±0,2 ^{dA}	97,2±0,2 ^{cA}	98,5±0,1 ^{bA}	99,7±0,2 ^{aA}
PV P	67,6±0,5 ^{eC}	78,4±0,4 ^{dB}	84,3±0,3 ^{cB}	88,7±0,3 ^{bB}	88,8±0,3 ^{bC}	91,1±0,3 ^{aC}

* Médias aritméticas simples, de dez determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Tabela 10 – Coordenada “a” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	3,07±0,1 ^{*aD}	2,26±0,05 ^{bC}	1,8±0,05 ^{cB}	1,28±0,06 ^{dB}	0,75±0,05 ^{eB}	0,18±0,01 ^{fC}
PP P	4,23±0,06 ^{aB}	4,38±0,1 ^{aA}	4,37±0,1 ^{aA}	4,18±0,2 ^{bA}	4,09±0,1 ^{bA}	3,90±0,2 ^{cA}
PV N-P	3,51±0,04 ^{aC}	1,94±0,07 ^{bD}	0,98±0,08 ^{cD}	0,49±0,03 ^{dD}	0,18±0,01 ^{eD}	0,12±0,01 ^{fD}
PV P	4,93±0,1 ^{aA}	2,73±0,1 ^{bB}	1,19±0,08 ^{cC}	0,65±0,03 ^{dC}	0,34±0,03 ^{eC}	0,27±0,02 ^{fB}

* Médias aritméticas simples, de dez determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Tabela 11 – Coordenada “b” da avaliação colorimétrica de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	0,29±0,02 ^{*fC}	0,69±0,03 ^{eC}	1,1±0,03 ^{dC}	1,44±0,08 ^{cC}	1,79±0,08 ^{bD}	1,9±0,1 ^{aD}
PP P	-2,74±0,1 ^{eD}	-0,9±0,07 ^{dD}	0,86±0,08 ^{cD}	1,12±0,07 ^{cD}	2,94±0,2 ^{bC}	4,46±0,4 ^{aC}
PV N-P	11,25±0,1 ^{aA}	8,39±0,1 ^{bB}	6,89±0,1 ^{cB}	5,92±0,1 ^{dB}	5,16±0,1 ^{eB}	4,84±0,1 ^{fB}
PV P	10,06±0,1 ^{cB}	10,62±0,1 ^{bA}	11,38±0,1 ^{aA}	11,36±0,2 ^{aA}	11,29±0,3 ^{aA}	11,26±0,3 ^{aA}

* Médias aritméticas simples, de dez determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Houve uma redução nos valores de “L” (Tabela 9), bem como, um aumento nos valores da coordenada “a” (Tabela 10) quando os grãos de arroz PP e PV foram parboilizados, ou seja, os grãos perderam luminosidade ou ficaram mais escuros. Isso foi observado em todas as intensidades de polimentos quando comparando os grãos não parboilizados com os grãos parboilizados tanto para o arroz PP quanto para o arroz PV. Reduções nos valores de luminosidade e aumentos nos valores da coordenada “a” quando os grãos passaram pelo processo de parboilização infere que este processo faz com que os grãos se tornem mais escuros e avermelhados após o tratamento hidrotérmico.

Segundo Lambert et al. (2006) durante o processo de parboilização do arroz ocorre um escurecimento dos grãos, assim como um aumento de pigmentos avermelhados e amarelados (coordenada “a” e “b”, respectivamente) devido, principalmente, a fatores como reação de *Maillard* e processo oxidativo, sobretudo, na etapa de autoclavagem durante a parboilização.

Lambert et al. (2008) relata que o escurecimento dos grãos de arroz proporcionado pelo processo de parboilização é um fator depreciativo para o consumidor e que este escurecimento pode ser devido a fatores como a migração de pigmentos da casca e/ou do farelo para o grão, escurecimento enzimático, como também por escurecimento não enzimático do tipo *Maillard*.

O arroz PV integral (0% de polimento) apresentou uma redução maior na luminosidade quando o grão foi parboilizado em comparação com o arroz PP nas mesmas condições, onde apresentaram reduções de 22,3% e 3,9% para o arroz PV e PP, respectivamente, quando parboilizados (Tabela 9).

Os grãos de arroz PV mesmo quando parboilizados apresentaram maiores valores de luminosidade que os grãos de arroz PP quando comparados entre as diferentes intensidades de polimento.

A luminosidade dos grãos de arroz parboilizados variou de 66,6 para 87,7 no arroz PP e de 67,6 para 91,1 no arroz PV do arroz integral para o arroz polido na maior intensidade (15%), havendo um aumento no valor de luminosidade bem semelhante entre os grãos pigmentados de 24% e 25%, respectivamente (Tabela 9). A redução da luminosidade dos grãos após parboilizados, mesmo nos grãos polidos, demonstra a migração de pigmentos do pericarpo para o endosperma, que pode ser observado tanto nas fotografias (Figuras 25 e 26), quanto nos valores de luminosidade (Tabela 9).

Os grãos de arroz integrais PP e PV quando parboilizados obtiveram um aumento nos valores da coordenada “a” muito similares, 27% e 28%, respectivamente (Tabela 10). No entanto, o arroz PP parboilizado a partir de 4% de polimento, apresentou um aumento nos valores da coordenada “a” muito maior que o arroz PV parboilizado, quando comparado na mesma intensidade de polimento. No arroz PP com 15% de intensidade de polimento ocorreu aumento de 95% no valor da coordenada “a” quando esse arroz foi parboilizado, enquanto que no arroz PV com mesma intensidade de polimento esse aumento foi de 55% quando parboilizado.

Segundo Messia, lafelice e Marconi (2012), durante o processo de parboilização ocorrem alteração da coloração dos grãos tanto por reação de *Maillard* como também por migração de substâncias polifenólicas da periferia do grão para seu interior.

Como o arroz PP possui alta concentração de antocianinas em seu pericarpo, não sendo encontrado no arroz PV, ocorreu migração desses compostos altamente pigmentados para o interior dos grãos. Outra possibilidade do maior aumento do valor da coordenada “a” no arroz PP parboilizado deve-se, também, a presença das antocianinas nesse grão, uma vez que com o tratamento térmico pode ocorrer a quebra de açúcares ligados a esta estrutura disponibilizando mais glicídeos para que ocorra a reação de *Maillard* (TANANUWONG e TEWARYUTH, 2010).

Segundo Lambert et al. (2008) o processo de parboilização interfere mais nos valores de “L” e nos valores de “a” do que nos valores de “b”. O arroz PP parboilizado integral, com 4%, 7% e 10% de polimento, apresentaram valores de “b”

menores que o arroz PP não parboilizado (Tabela 11), onde os dois primeiros apresentaram valores de “b” negativos, ou seja, presença de pigmentos azuis.

A diminuição nos valores de “b” juntamente com a redução nos valor de “L” demonstra que ocorreu escurecimento dos grãos de arroz PP parboilizado. A partir do polimento de 12% os grãos de arroz PP parboilizado apresentaram valores maiores de “b”, indicando grãos mais amarelados no seu interior.

No arroz PV, apenas o arroz integral apresentou menor valor de “b” quando parboilizado. Com o aumento da intensidade de polimento ocorreu aumento dos valores de “b” dos grãos parboilizados. A reação não enzimática do tipo *Maillard* que ocorre durante o processo de parboilização está mais relacionada com o desenvolvimento de pigmentos vermelhos do que de pimentos amarelos (LAMBERT et al.,2008).

Elias e Amato (2005) relatam que o processo de parboilização altera a coloração dos grãos de arroz, ocorrendo um escurecimento, variando a coloração de amarelo-claro a âmbar.

Mudanças na coloração dos grãos de arroz parboilizado podem ser ocasionadas pelo aumento da temperatura da água de encharcamento, pelo aumento do tempo e da pressão de autoclavagem, bem como pelo aumento do tempo e da temperatura de secagem (ELBERT, TOLABA e SUÁREZ, 2001; OLI et al., 2014).

4.2.3 Tempo de cocção de grãos de arroz pigmentado parboilizados

O tempo de cocção dos grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados e parboilizados, com diferentes intensidades de polimento (0%, 4%, 7%, 10%, 12% e 15%) estão apresentandos na tabela 12.

Tabela 12 – Tempo de cocção (minutos) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	27±0,6 ^a C	21±1,1 ^b B	20±1,0 ^{bc} B	18±1,0 ^{cd} B	17±1,0 ^{de} B	15±0,3 ^e B
PP P	19±0,05 ^a D	15±0,6 ^b D	15±0,3 ^b C	15±0,05 ^b C	15±0,3 ^b C	15±0,3 ^b B
PV N-P	31±1,5 ^a B	19±0,3 ^b C	16±0,3 ^c C	16±0,3 ^c C	16±0,3 ^c C	16±0,3 ^c B
PV P	42±1,0 ^a A	34±0,6 ^b A	34±0,3 ^b A	34±1,0 ^b A	31±0,3 ^c A	31±0,3 ^c A

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Durante o processo de parboilização ocorre reestruturação no grão de arroz principalmente devido a gelatinização e recristalização do amido durante o processo hidrotérmico, assim geralmente o arroz que passou por este processo pode apresentar um pequeno aumento no seu tempo de cocção (OLI et al., 2014). No entanto, foram encontrados resultados opostos para os grãos com PP, estudados nesta pesquisa.

O tempo de cocção do arroz PP não parboilizado variou de 27 a 15 minutos e do mesmo arroz parboilizado variou de 19 a 15 minutos, ambos nas diferentes intensidades de polimento (Tabela 12). No entanto, diferentemente do esperado, o arroz PP parboilizado apresentou menor tempo de cocção que o arroz PP não parboilizado. Essa redução foi observada para todas as intensidades de polimento, passando a apresentarem o mesmo tempo de cocção na maior intensidade de polimento estudada (15%), quando ambos, não parboilizado e parboilizado, apresentaram tempo de cocção de 15 minutos.

O tempo de cocção do arroz PP parboilizado integral foi de 19 minutos, porém quando foi realizado um polimento de apenas 4% o tempo de cocção passou para 15 minutos, não havendo diferença nesse tempo quando foi dado prosseguimento ao polimento dos grãos.

Uma das causas dessa redução do tempo de cocção do arroz PP parboilizado pode ser devido a redução do conteúdo lipídico que foi observado (Tabela 12). Este constituinte químico hidrofóbico dificulta a penetração de água durante a cocção proporcionando maior tempo necessário para que ocorra a gelatinização do amido no centro dos grãos. Quanto menor o teor lipídico dos grãos menor o tempo ótimo de cocção, assim como o que ocorre com o aumento da intensidade de polimento

que reduz o conteúdo lipídico e com isso, também, o tempo de cocção (Billiris et al., 2012; Mohapatra e Bal, 2006, Oli et al., 2014).

Esses resultados são de grande importância, já que um dos fatores que influencia a decisão de compra pelo consumidor de arroz é o tempo de cocção (FONSECA et al., 2011). Embora pouco esperado e diferentemente do que acontece, em grãos de arroz não pigmentado e arroz com pericarpo preto, os resultados apresentados na tabela 12, mostram que a parboilização de grãos PP pode ser usada para a redução do tempo de cocção dos grãos, e para a promoção do aumento do consumo de arroz com pigmentação preta.

Sareepuang et al. (2008) estudaram os efeitos da temperatura de encharcamento nas propriedades físicas, químicas e de cocção de arroz parboilizado e verificaram que o tempo de cocção decresse com o aumento da temperatura de encharcamento, sendo que estes autores encontraram menor tempo de cocção nos grãos de arroz que foram parboilizados em comparação com a amostra testemunha, que não passaram pelo processo de parboilização.

O tempo de cocção do arroz PV não parboilizado variou de 31 a 16 minutos e o do arroz PV parboilizado variou de 42 a 31 minutos (Tabela 12). Diferentemente do que ocorreu com o arroz PP, no arroz PV o processo de parboilização provocou aumento do tempo de cocção desses grãos de arroz.

O arroz PV integral parboilizado teve um aumento de 26% no tempo ótimo de cocção. Com 4% de polimento, o tempo de cocção do arroz PV parboilizado reduziu para 34 minutos, não havendo diferença desse com os grãos com 7% e 10% de intensidade de polimento, reduzindo apenas quando o arroz PV foi polido com 12% onde apresentou um tempo de cocção de 31 minutos, que se manteve quando o grão foi polido a 15% de perda de massa.

O maior tempo de cocção apresentado no arroz PV parboilizado, fato que não ocorreu com o arroz PP parboilizado, está relacionado com a maior desorganização estrutural que provavelmente ocorreu no arroz PV após o processo hidrotérmico.

Reduções no tempo de cocção pode ser devido a lixiviação de amilose presente nos grãos para a água de encharcamento, que proporciona redução da retrogração do amido, fazendo que este seja mais facilmente hidratado e conseqüentemente tenha uma redução no tempo de cocção.

4.2.4 Propriedades de textura dos grãos de arroz pigmentados parboilizados

As propriedades de textura avaliadas em relação aos parâmetros dureza e adesividade estão apresentadas nas tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 – Dureza (N) da avaliação de texturométrica de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	58,8±6,6 ^a C	39,1±5,0 ^b B	36,2±4,4 ^b B	36,2±3,4 ^b B	35,6±3,6 ^b B	35,2±4,2 ^b B
PP P	97,4±8,5 ^a A	48,0±4,9 ^b A	44,6±5,6 ^b cA	40,5±3,0 ^c A	39,3±3,3 ^c A	39,0±3,2 ^c A
PV N-P	40,8±4,6 ^a D	34,7±3,3 ^b C	32,6±3,8 ^b B	32,6±3,1 ^b B	33,3±2,9 ^b B	32,9±3,8 ^b B
PV P	78,6±8,7 ^a B	41,8±5,1 ^b AB	35,4±3,5 ^b cB	35,8±3,1 ^b cAB	33,1±2,9 ^c B	33,5±3,4 ^c B

* Médias aritméticas simples, de dez determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Tabela 14 – Adesividade (g.s^{-1}) da avaliação de texturométrica de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	-45±17 ^a AB	-183±28 ^b B	-239±35 ^c C	-244±32 ^c C	-290±36 ^d C	-332±18 ^d C
PP P	-44±6,3 ^a AB	-184±17 ^b B	-211±22 ^b C	-254±16 ^c C	-294±24 ^d C	-377±28 ^e C
PV N-P	-30±5,4 ^a A	-101±18 ^b A	-94±17 ^b A	-101±9,6 ^b A	-99±8,2 ^b A	-140±15 ^c A
PV P	-31±2,9 ^a AB	-102±4,8 ^b A	-125±12 ^c B	-150±19 ^d B	-148±16 ^d B	-180±20 ^e B

* Médias aritméticas simples, de dez determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

A textura dos grãos de arroz é afetada, principalmente, pela variabilidade genética, processamento, como o processo de parboilização e também pelo tempo de armazenamento (OLI et al., 2014).

A dureza dos grãos de arroz parboilizados foram maiores que a dureza dos grãos não parboilizados (Tabela 13), tanto para os grãos PV, como para os PP. No arroz PP, isso foi observado em todas as intensidades de polimento, ou seja, quando comparado o arroz não parboilizado com o parboilizado, em uma mesma intensidade de polimento, a dureza do arroz parboilizado foi sempre maior.

O arroz PP parboilizado com 0% de polimento apresentou dureza cerca de 40% maior que este arroz que não passou pelo processo de parboilização, no entanto, com o aumento da intensidade de polimento a diferença no aumento da dureza, entre os grãos com e sem processo de parboilização, reduziu significativamente, onde o arroz PP com 15% de polimento diferiu em 10% de dureza.

No arroz PP parboilizado, assim como não parboilizado, houve redução da dureza com o aumento da intensidade de polimento. No arroz PV, o processo de parboilização também influenciou na dureza dos grãos, sendo que houve um aumento da dureza dos grãos parboilizados nas amostras com 0% e 4% de polimentos. No entanto, nos demais polimentos (7%, 10%, 12% e 15%) não houve diferença significativa dos grãos após processo de parboilização.

O arroz PV parboilizado apresentou um incremento de dureza de 48% em relação à amostra que não passou pelo processo de parboilização, semelhante ao encontrado no arroz PP (Tabela 13).

Billiris et al. (2012) em seus estudos verificaram maior dureza nos grãos de arroz que passaram pelo processo de parboilização, quando comparados com grãos de arroz não parboilizado. Neste estudo foram utilizados 11 painelistas treinados.

Além da quantidade de farelo remanescente no grão (intensidade de polimento), outro fator que interfere na dureza do arroz é a quantidade de água utilizada na cocção, quanto mais água utilizada menor será a dureza dos grãos cozidos (BILLIRIS, SIEBENMORGEM e WANG, 2012).

A adesividade dos grãos de arroz PP aumenta com o aumento da intensidade de polimento, tanto nas amostras não parboilizadas como nas amostras parboilizadas (Tabela 14).

Quando a comparação foi feita entre os tratamentos (com e sem parboilização), não foi verificada diferença significativa, em uma mesma intensidade de polimento, ou seja, no arroz PP o processo de parboilização não interferiu na adesividade dos grãos.

No arroz PV, assim como no arroz PP, a adesividade diminuiu com o aumento da intensidade de polimento nas amostras sem e com parboilização, assim como também não houve diferenças significativas entre as amostras com 0% e 4% de polimento, quando comparada entre a mesma intensidade de polimento. Porém, com o aumento da intensidade de polimento, as amostras parboilizadas com 7%,

10%, 12% e 15% apresentaram um incremento da adesividade dos grãos em comparação com as amostras que não foram parboilizadas.

A adesividade dos grãos de arroz cozidos é influenciada pela sua intensidade de polimento, pois quanto mais polido for o grão, menor concentração de proteínas, lipídeos, fibras e cinzas estarão presentes, aumentando a exposição do endosperma amiláceo e com isso aumentando a adesividade desse grão (MOHAPATRA e BAL, 2006).

O conteúdo de amilose tem correlação negativa com a adesividade, quanto menor o conteúdo de amilose maior será a adesividade em um grão de arroz (MOHAPATRA e BAL, 2006).

Pode-se perceber que a partir do polimento de 4% (Tabela 14) as amostras de arroz PP, tanto não parboilizadas como parboilizada, apresentaram adesividade maior que as amostras de arroz PV, estando este fato, relacionado ao conteúdo de amilose de cada grão, onde o arroz PP apresentou menor conteúdo de amilose que o arroz PV (23% e 32%, respectivamente).

4.2.5 Amido resistente dos grãos de arroz pigmentados parboilizados

Na tabela 15 estão apresentados os percentuais de amido resistente de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) sem e com parboilização na forma integral e polido (polimento de 12% remoção de massa).

Tabela 15 – Amido resistente (%) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) integral (0%) e polido (12%)

Tratamento	Beneficiamento	
	Integral	Polido
PP N-P	0,19±0,01 ^{*c}	0,11±0,01 ^c
PP P	0,41±0,03 ^b	0,32±0,02 ^b
PV N-P	0,43±0,02 ^b	0,26±0,02 ^b
PV P	1,37±0,07 ^a	1,19±0,06 ^a

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

O arroz PV não parboilizado integral apresentou maior percentual de amido resistente quando comparado com o arroz PP na mesma condição, cerca de 60% maior (Tabela 15).

O teor de amido resistente em grãos de arroz tem uma correlação positiva com o teor de amilose do mesmo, sendo assim, o arroz PV por possuir maior teor de amilose que o arroz PP (32% e 23%, respectivamente) apresentou maior conteúdo de amido resistente (LIU et al., 2011).

Quando esses grãos pigmentados foram parboilizados ocorreu um grande aumento no teor de amido resistente tanto no arroz PV quanto no arroz PP, 69% e 54%, respectivamente.

O arroz PV parboilizado integral apresentou o maior teor de amido resistente, 1,37%, entre todas as amostras de arroz avaliadas. O processo de parboilização, devido à gelatinização e retrogradação do amido, modifica a estrutura interna do grão havendo a formação de amido resistente. O amido retrogradado além de ser insolúvel em água fria torna-se mais resistente à ação enzimática (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007).

Helbig (2007) em seu estudo sobre a formação de amido resistente em grãos de arroz de diferente conteúdo de amilose (alto, médio e baixo) durante o processo de parboilização, verificou que este processo aumentou o teor de amido resistente dos grãos de arroz de alta, média e baixa amilose. Encontrou, também, que quanto maior o teor de amilose maior o teor de amido resistente nesse grão, estando de acordo com os resultados deste estudo.

Messia, Lafelice e Marconi (2012) estudaram o efeito da parboilização sobre as características físicas e químicas de trigo e relacionaram o aumento no conteúdo de fibra dietética durante a parboilização de trigo com a formação de amido resistente.

O polimento do arroz PP e PV, tanto parboilizado quanto não parboilizado, reduziu o teor de amido resistente, quando comparada com suas respectivas amostras sem polimento (integral).

O teor de amido resistente no arroz PP variou de 0,19-0,11% e 0,41-0,32%, nos grãos não parboilizados e parboilizados, respectivamente, quando relacionado o grão integral com o polido. Já no arroz PV esta variação foi de 0,43-0,26% e 1,37-1,19 nos grãos não parboilizado e parboilizado, respectivamente. Assim, foi verificado que ocorre redução do percentual de amido resistente em grãos de arroz pigmentados com altamente polido (12% de polimento).

Monks et al. (2012) verificaram que o aumento do tempo e da pressão de autoclavagem utilizados durante o processo de parboilização altera o conteúdo de

fibras e amido resistente de grãos de arroz integral. Os autores verificaram que quanto maior o tempo e a pressão utilizada neste processo maior o conteúdo de fibra e amido resistente, havendo uma relação direta entre esses dois constituintes.

4.2.6 Micrografia de microscópio eletrônico de varredura dos grãos de arroz pigmentados parboilizados

As figuras 27, 28 e 29 apresentam as micrografias de microscópio eletrônico de varredura de grãos de arroz de pericarpo preto (PP) e pericarpo vermelho (PV) não parboilizados e parboilizados, na forma integral e polida (7% de intensidade de polimento), sendo que as figuras 27 e 28 mostram a camada de aleurona do grão de arroz e a figura 29 mostra os seus endospermas.

As fotografias de micrografia (Figuras 27 e 28) de grãos de arroz PP e PV, respectivamente, mostram a estrutura básica de um grão de arroz iniciando (da direita para a esquerda) com o pericarpo, camada de aleurona e endosperma.

É possível verificar uma melhor compartimentalização celular, onde amiloplastos e corpos lipídicos (oleossomos) podem ser bem distinguidos e definidos.

O pericarpo mostra-se com boa espessura, com estrutura fibrosa. A camada de aleurona apresenta-se bem aerada e preservada, e ainda, com amiloplastos bem definidos e distintos, com espaços entre eles.

Já na figura 27B, pode-se observar a remoção das duas camadas mais externas (pericarpo e aleurona), ainda com amiloplastos bem definidos, porém com microfissuras no endosperma, que não eram visíveis no grão integral. Estes efeitos são atribuídos ao processo de abrasão e fricção, que ocorrem na etapa de polimento.

Já nas figuras 27C e 27D pode ser observada uma nítida desestruturação das formas nativas que aparentemente passaram a formar uma massa mais uniforme com menor distinção dos compartimentos celulares.

Arroz Pericarpa Preto (PP)



Figura 27 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpa preto (PP) integral e polido não parboilizado e parboilizado com foco em sua camada de aleurona.

As 3 camadas (pericarpa, aleurona e endosperma) ainda podem ser distintas, porem, sua estrutura interna mostra-se mais desorganizada, com menor presença de ar nas camadas, formando uma massa mais compacta.

A figura 27C mostra uma dupla camada de aleurona, que não se deve ao processo de parboilização e sim ao processo de formação dos grãos. As alterações verificadas, principalmente no endosperma, dos grãos parboilizados, devem-se, principalmente, ao processo de gelatinização do amido, proporcionado pelas operações hidrotérmicas dos processos de parboilização.

A redução do tempo de cocção verificada nos grãos de arroz PP parboilizados apresentadas na tabela 12, pode ser associada às desestruturações das camadas periférica dos grãos (pericarpa e aleurona) provocadas pelo processo de parboilização, tornando-as mais porosas. Estas camadas quando na forma nativa são mais hidrofóbicas devido sua constituição (fibras e lipídeos). Isso sugere que parte do material solúvel (compostos fenólicos, minerais e outros), presente nestas

camadas, tenham sido lixiviados para água de enchimento, proporcionando mais espaços vazios nessas camadas.

Arroz Pericarpa Vermelho (PV)

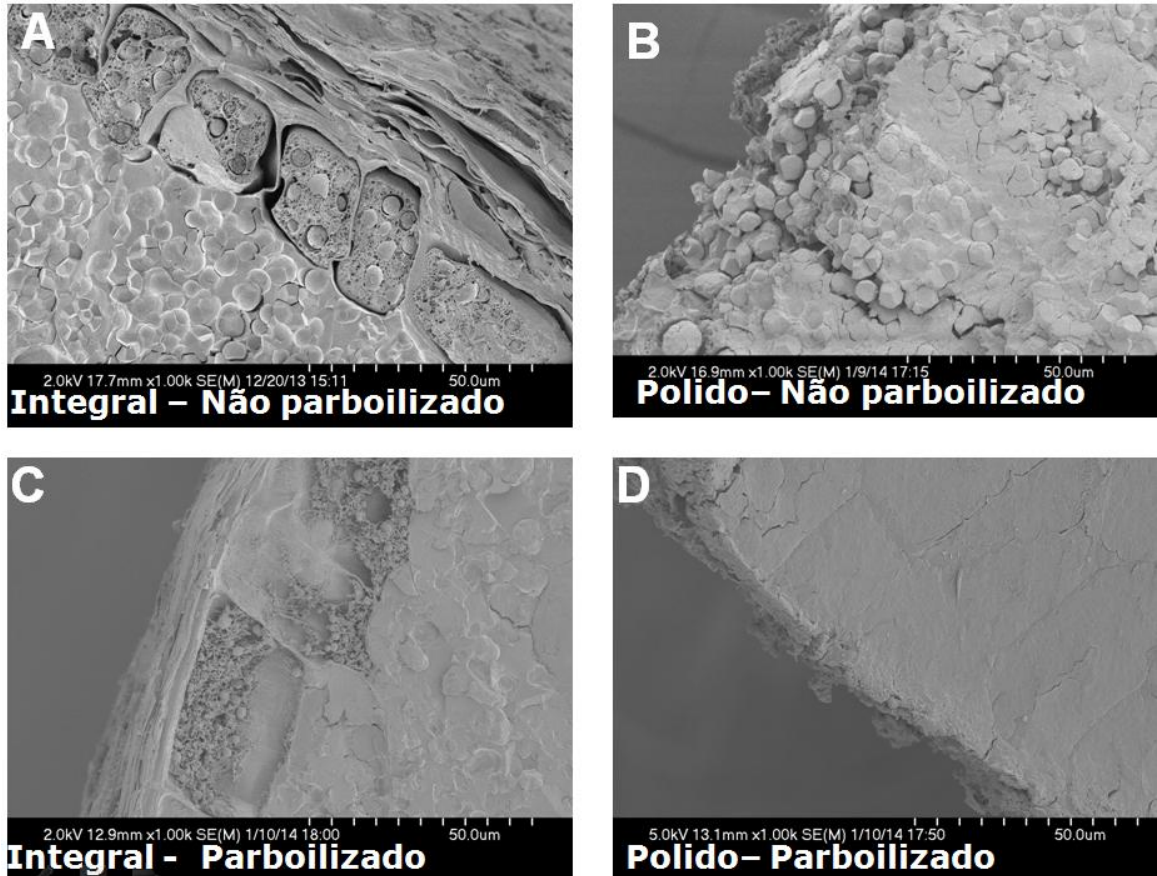


Figura 28 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpa vermelho (PV) integral e polido não parboilizado e parboilizado com foco em sua camada de aleurona.

Assim como verificado nos grãos de arroz PP integrais, nos grãos de arroz PV podem ser observada uma camada de aleurona bem distinta e preservada, mostrando claramente membranas e paredes celulares integras e delimitada. Porém, após a parboilização, os grãos perdem esta integridade de definição desta camada, havendo, até mesmo, perda de conteúdo, mostrando um rearranjo dessas estruturas (Figuras 28A e 28C).

De acordo com as figuras 28B e 28D de grãos de arroz PV verifica-se uma maior remoção das camadas externas (pericarpa e aleurona), que os verificados nos grãos de arroz PP polidos (ambos com 7% de intensidade de polimento), fato que parece comprovar os resultados anteriores, que indicam que o arroz PP possui o pericarpa mais espesso.

Ao contrário do verificado nos grãos de arroz PP, após a parboilização do arroz PV houve uma compactação no endosperma desse grão, sendo eliminados os espaços anteriormente existentes (Figuras 28A e 28C), o que está de acordo com o aumento do tempo de cocção dos grãos de arroz PV parboilizados.

A figura 29 apresenta a micrografia de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizado e parboilizado com foco em seus endospermas.



Figura 29 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de arroz com pericarpo preto (PP) e arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizado e parboilizado com foco em seus endospermas.

As figuras 29A e 29C mostram com maior detalhamento os amiloplastos bem definidos nos endospermas de grãos de arroz PP e PV, respectivamente, quando na forma nativa.

Visivelmente, os grãos de arroz PP e PV, apresentam comportamento distinto, quando parboilizados, sendo que o endosperma dos grãos PV (Figura 29D)

perdeu sua organização característica, passando a apresentar uma massa contínua e compacta, caracterizando a gelatinização do amido.

Já o endosperma do grão de arroz PP parboilizado (Figura 29B) parece se desestruturar e adquirir um aspecto poroso, com incorporação de espaços vazios ou lixiviação de material que compõe esta camada. Essa característica parece explicar a redução do tempo de cocção dos grãos de arroz PP parboilizados (Tabela 12).

Nas figuras 29B e 29D pode-se verificar, ainda, os efeitos da parboilização nos endospermas dos grãos PP e PV, respectivamente, que ficaram, visivelmente, mais compactos, além de perderem a nitidez e limitações dos amiloplastos. Esse fato ocorre devido a gelatinização do amido, que é o componente predominante nas camadas mais internas, evidenciando o expressivo aumento de amido resistente apresentado na tabela 15.

4.2.7 Concentração de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em grãos de arroz pigmentados parboilizados

Nas tabelas 16, 17 e 18 estão apresentados os resultados de flavonóides totais, antocianinas totais e proantocianidinas totais, respectivamente, de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) submetidos a diferentes intensidades de polimento.

Tabela 16 – Flavonóides totais (mg quercitina equiv.100g⁻¹) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	1006±58 ^{aA}	416,5±14 ^{bA}	125,4±7 ^{cB}	67,0±2,5 ^{dB}	60,6±3,5 ^{dA}	56,3±3,5 ^{dA}
PP P	5,6±0,2 ^{aC}	2,8±0,2 ^{bC}	1,6±0,1 ^{cC}	1,4±0,1 ^{cdC}	1,2±0,1 ^{dB}	1,3±0,1 ^{dB}
PV N-P	953±22,5 ^{aB}	274,1±8 ^{bB}	154,1±3,5 ^{cA}	154,1±3,5 ^{cA}	71,2±2,5 ^{dA}	64,8±0 ^{dA}
PV P	2,3±0,1 ^{aD}	1,2±0 ^{bD}	1,0±0,1 ^{cD}	1,0±0,1 ^{cD}	1,0±0,1 ^{cC}	1,0±0,1 ^{cC}

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

Tabela 17 – Antocianinas totais (mg cianidina equiv.100 g⁻¹) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	234,9±1,0 ^{aA}	111,1±9,6 ^{bA}	21,2±0,4 ^{cA}	4,9±0,4 ^{dA}	1,4±0,1 ^e	n.d ^{**}
PP P	40,9±0,3 ^{aB}	11,5±0,2 ^{bB}	2,4±0,2 ^{cB}	1,5±0,2 ^{dB}	n.d	n.d
PV N-P	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PV P	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

**n.d = não detectável

Tabela 18 – Proantocianidinas totais (mg catequina equiv.100 g⁻¹) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	n.d ^{**}	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PP P	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PV N-P	103,5±6,0 ^{aA}	34,1±1,3 ^{bA}	14,5±0,5 ^{cA}	14,2±0,6 ^c	3,4±0,3 ^d	n.d
PPV P	20,4±0,5 ^{aB}	6,5±0,4 ^{bB}	1,9±0,1 ^{cB}	n.d	n.d	n.d

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

**n.d = não detectável

Os flavonóides são um grupo de compostos que estão dentro da classe dos fenólicos, estando incluídos neste grupo as antocianinas, os flavonóis e as flavonas. As proantocianidinas são polímeros de flavonóides, sendo também conhecidos como taninos condensados, podendo esse composto ser hidrolizado a antocianidinas. As antocianinas são compostos intermediários na rota metabólica de síntese de proantocianidina (TAIZ e ZEIGER, 2009; FINOCCHIARO et al., 2010; JRUGER et al., 2014).

Como visto anteriormente, no arroz PP somente foram detectadas antocianinas e no arroz PV foi detectado somente proantocianidinas. O processo de parboilização provocou enormes perdas nos conteúdos de flavonóides, antocianinas e proantocianidinas totais em grãos de arroz pigmentado.

Segundo Walter et al. (2013), durante o processo de parboilização ocorrem reduções nas concentrações de polifenóis que podem ser devido a perda de

fenólicos na água de parboilização, decomposição térmica e/ou interação com outros constituintes do grão.

O conteúdo de flavonóides nos grãos de arroz pigmentado (Tabela 16) após serem parboilizados reduziu quase que 100% (99,4% no arroz PP e 99,7% no arroz PV), sendo possível dizer que este processo hidrotérmico destrói grande parte dos flavonóides de grãos de arroz pimentados.

O conteúdo de antocianinas totais no arroz PP também foi reduzido bruscamente quando foi realizado o processo de parboilização (Tabela 17). Houve uma redução de 83%, quando comparado o arroz PP integral não parboilizado com o parboilizado.

Nos grãos de arroz PP parboilizados polidos na intensidade de 12% não foi possível a detecção de antocianinas, ou seja, não ocorreu uma migração desse composto durante a parboilização e sim uma lixiviação para a água de encharcamento, e/ou sua degradação térmica durante a etapa de autoclavagem utilizada no processo de parboilização do arroz.

Hou et al. (2011) estudaram a cinética de degradação de antocianinas extraídas de arroz preto e verificaram que a degradação das antocianinas dependem tanto da temperatura como do pH utilizado no processamento. Eles encontraram maior estabilidade das antocianinas isoladas quando utilizaram baixa temperatura, baixo pH e curto tempo.

As antocianinas são compostos altamente suscetíveis a degradação, sendo sua estabilidade afetada por fatores como: pH, temperatura, luz, oxigênio, solventes, ação enzimática, flavonóides, proteínas e íons metálicos (CASTAÑEDA-OVANDO et al. 2009).

Durante o processamento térmico, as antocianinas presentes nos alimentos perdem consideravelmente a sua coloração devido a destruturação de sua molécula que perde a porção glicosídica, que confere estabilidade a molécula, e assim podem se transformar em chalconas, que são moléculas incolores (RIBEIRO e SERAVALLI, 2009; NAYAK et al., 2011).

Abdel-Aal e Hucl (2003) estudando a estabilidade de antocianinas em grãos de trigo com pericarpo pigmentado verificaram que as antocianinas são muito instáveis em altas temperaturas de processamento de grãos de trigo e que a estabilidade térmica varia conforme o pH do meio. Verificando maior estabilidade

térmica em pH baixo (pH = 1). Esses autores também verificaram que a estabilidade térmica das antocianinas aumentou quando foi utilizado dióxido de enxofre.

O conteúdo de proantocianidina total no arroz PV reduziu significativamente após ser realizado o processo de parboilização (Tabela 18). No arroz PV integral houve uma redução de 80% após parboilizado, sendo que com 7% de polimento do arroz PV parboilizado o conteúdo de proantocianina foi extremamente baixo (1,9 mg catequina equiv.100 g⁻¹). A partir de 10% de intensidade de polimento não foi verificado a presença desse composto no grão, demonstrando a localização periférica deste constituinte, principalmente, no pericarpo.

Estudo realizado por Prior e Gu (2005), também mostram que as proantocianidinas podem ser degradadas tanto durante o processamento de alimentos como também durante sua cocção, podendo ocorrer a degradação total desse composto como também a despolimerização formando compostos menores (PRIOR e GU, 2005).

4.2.8 Concentração de fenóis totais em grãos de arroz pigmentados parboilizados

O conteúdo dos compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis, de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) em diferentes intensidades de polimento estão apresentados nas tabelas 19, 20 e 21, respectivamente.

Tabela 19 – Compostos fenólicos totais (mg ácido gálico equiv.100 g⁻¹), resultante do somatório dos compostos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de Polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	1586±7 ^a A	1102±15 ^b A	547±5 ^c B	286±5 ^d C	139±2 ^e C	57,8±3 ^f C
PP P	1448±13 ^a B	914±6 ^b B	690±11 ^c A	600±10 ^d A	579±6 ^d eA	560±8 ^e A
PV N-P	1474±2 ^a B	511±11 ^b C	206±3 ^c D	163±8 ^d D	78,1±3 ^e D	59,3±3 ^f C
PV P	695±13 ^a C	504±10 ^b C	429±2 ^c C	409±12 ^c dB	404±8 ^c dB	389±1 ^d B

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

Tabela 20 – Compostos fenólicos solúveis totais (mg ácido gálico equiv.100 g⁻¹) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de Polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	1368±7 ^a A	918±16 ^b A	493±4 ^c B	231±3 ^d C	102±4 ^e C	20,0±2 ^f C
PP P	1276±11 ^a B	816±5 ^b B	638±12 ^c A	556±10 ^d A	535±5 ^d eA	515±6 ^e A
PV N-P	1286±2 ^a B	390±10 ^b D	133±3 ^c D	111±8 ^d D	32,7±2 ^e D	18,7±1,7 ^e C
PV P	516±10 ^a C	433±8 ^b C	378±3 ^c C	359±13 ^c dB	358±7 ^c dB	350±1 ^d B

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

Tabela 21 – Compostos fenólicos insolúveis totais (mg ácido gálico equiv.100 g⁻¹) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de Polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	217±2 ^a A	184±1 ^b A	54,1±1 ^c B	54,4±2 ^c A	37,6±1 ^d B	37,9±2 ^d B
PP P	171±6 ^a C	98,7±4 ^b C	52,4±1 ^c B	44,8±5 ^c A	44,3±1 ^c A	44,8±3 ^c A
PV N-P	188±3 ^a B	121±3 ^b B	72,7±1 ^c A	52,8±1 ^d A	45,4±2 ^e A	40,6±2 ^e AB
PV P	179±4 ^a BC	71,3±3 ^b D	51,6±1 ^c B	50,3±1 ^c A	46,8±1 ^c A	38,9±1 ^d B

* Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância (p <0,05).

O conteúdo de compostos fenólicos totais no arroz PP, tanto nos grãos não parboilizados como nos parboilizados, foi sempre maior que o conteúdo desses fenólicos nos grãos de arroz PV, para as mesmas intensidades de polimento (Tabela 19).

KONG e LEE (2010) e GUNARATNE et al. (2013) também já verificaram que o aumento da intensidade de polimento, como já discutido anteriormente, resulta na redução do conteúdo de fenólicos no grão de arroz, já que estes se encontram, principalmente, distribuídos nas camadas externas desse grão.

Assim como o polimento reduz o conteúdo de compostos fenólicos do grão de arroz, o processo de parboilização provocou redução no conteúdo de compostos fenólicos totais dos grãos de arroz PP e PV em comparação com o arroz que não passou por esse processo (Tabela 19), na forma integral (0% de polimento).

O conteúdo de fenólicos totais no arroz PP com 0% de polimento variou de 1586 mg.100 g⁻¹ para 1448 mg.100 g⁻¹, havendo uma redução de 9% quando foi

realizado o tratamento hidrotérmico neste grão. Já no arroz PV, também com 0% de polimento, a variação foi de 1474 mg.100g⁻¹ para 695 mg.100g⁻¹, apresentando uma redução bem maior no conteúdo de fenólicos do que a ocorrido no arroz PP, reduzindo em 53% do seu conteúdo inicial.

Walter et al. (2013) estudaram o efeito do processamento de grãos de arroz de pericarpo marroz-claro, pericarpo vermelho e de pericarpo preto sobre os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante dos grãos de arroz e verificaram que o processo de parboilização reduziu significativamente a concentração de fenólicos solúveis em relação ao grão que não foi parboilizado. Assim como verificado neste atual estudo, os mesmos autores relataram reduções bem maiores no conteúdo de fenólicos após a parboilização nos grãos de arroz com pericarpo vermelho (reduções entre 73% a 87%) em comparação com o arroz de pericarpo preto (reduziu 33% após parboilizado).

A menor redução no conteúdo de fenólicos totais no arroz PP parboilizado em relação ao arroz PV parboilizado, não pode ser relacionada com as antocianinas totais e nem com as proantocianidinas totais encontradas nesses grãos, respectivamente. No arroz integral parboilizado houve uma redução muito semelhante no conteúdo desses compostos no arroz PP e PV em relação aos grãos que não foram parboilizados, de cerca de 80% no conteúdo de antocianinas e proantocianidinas, respectivamente (Tabelas 17 e 18, respectivamente).

O conteúdo de compostos fenólicos solúveis (Tabela 20) no arroz PP parboilizado reduziu nas amostras com 0% e 4% de polimento, no entanto, a partir da amostra com 7% de polimento, foi verificado um incremento no conteúdo desses compostos em relação ao grão que não foi parboilizado.

No arroz PP com 7% de polimento o conteúdo de fenólicos solúveis variou de 493 mg.100g⁻¹ para 638 mg.100g⁻¹, verificando um aumento de 23% no seu conteúdo fenólico quando o grão foi parboilizado.

Na amostra de arroz PP com 15% de polimento essa variação foi de 20,2 mg.100g⁻¹ para 515 mg.100g⁻¹, mantendo 96% do conteúdo de fenólicos solúveis iniciais após a parboilização dos grãos.

No arroz PV parboilizado, com intensidade de polimento de apenas 4% já foi verificado um incremento de 10% no conteúdo de compostos fenólicos solúveis no grão em relação a essa amostra não parboilizada. A amostra de arroz PV com 15% de polimento apresentou uma variação no conteúdo de fenólicos solúveis de 18,7

mg.100g⁻¹ para 350 mg.100g⁻¹, que mostra que os grãos de arroz PV parboilizados polidos possuem teor de 95% superior aos grãos de arroz PV polidos não parboilizados.

Pode-se dizer que durante o processo de parboilização ocorre certa perda de compostos fenólicos solúveis, ou por degradação térmica e/ou lixiviação desses compostos para a água de parboilização, no entanto, também ocorre de certa forma, uma intensa migração desses compostos para a camada interna do grão, proporcionando um arroz pigmentado parboilizado polido com conteúdo de compostos fenólicos maior que o arroz pigmentado que não passou pelo processo de parboilização.

Gunarante et al. (2013) estudaram o conteúdo de fenólicos totais e sua capacidade antioxidante em oito variedades de arroz com pericarpo vermelho e três variedades com pericarpo marrom-claro. Esses autores analisaram os grãos de arroz na forma integral (sem polimento) e na forma polida (8% de intensidade de polimento). Nas três variedades de arroz com pericarpo marrom-claro (arroz branco) quando esses grãos foram polidos e analisados quanto ao seu conteúdo de fenólicos totais e atividade antioxidante, os autores verificaram que houve perda total dos fenólicos e conseqüentemente essas variedades não apresentaram atividade antioxidante.

Os grãos de arroz pigmentados parboilizados (PP e PV) com polimento a partir de 7% apresentaram maior conteúdo de fenólicos totais e solúveis em relação as amostras não parboilizadas (Tabelas 19 e 20, respectivamente).

De acordo com a literatura os grãos de arroz com pericarpo marrom-claro polidos com 8% de remoção de farelo não apresentam em sua composição teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. A preferência no consumo de arroz pigmentado parboilizado polido seria alternativa muito mais saudável em relação aos grãos de arroz não pigmentados e até mesmo aos grãos pigmentados não parboilizados polidos (GUNARANTE et al.,2013).

Em relação aos compostos fenólicos insolúveis (Tabela 21), no arroz PP ocorreu uma redução no conteúdo desses compostos nas amostras com 0% e 4% de polimento, 21% e 46% de redução, respectivamente, quando foi realizado a parboilização destes grãos. Nas amostras com 12% e 15% de polimento, quando parboilizadas, foi verificado um aumento de 15% no conteúdo de fenólicos insolúveis.

Nos grãos de arroz PV integral nenhuma alteração no conteúdo de fenólicos insolúveis foi verificada após o processo de parboilização, mantendo seu conteúdo em cerca de 180 mg.100g⁻¹. Porém, nas amostras de arroz PV com 4% e 7% de polimento foi verificada uma redução no conteúdo desses compostos após o grão ser parboilizado. Com o aumento da intensidade de polimento (10%, 12% e 15%) não houve diferença estatística entre o conteúdo de fenólicos insolúveis nessas intensidades de polimento após o processo de parboilização.

No arroz PV parboilizados os compostos fenólicos insolúveis estão concentrados na camada periférica, verificando que houve lixiviação desses compostos para a camada mais externa do grão.

Walter et al. (2013) não verificaram diferenças estatísticas entre as amostras de arroz com pericarpo vermelho polidas após o processo de parboilização (comparação com a amostra sem parboilizar), porém na amostra de arroz com pericarpo preto polida houve um significativo aumento no conteúdo de fenólicos após o grão ser parboilizado. Esses autores justificam o maior conteúdo de fenólicos no arroz preto parboilizado polido em relação à amostra polida não parboilizada ao fato de maior dificuldade de remoção de farelo no arroz preto após o processo de parboilização e assim ainda permanecendo neste uma coloração levemente arroxeadada o que indicaria a presença de compostos fenólicos remanescentes. Esses autores não levam em consideração a possível migração de compostos fenólicos para o interior dos grãos.

Assim como o armazenamento modifica o perfil de compostos fenólicos ao longo do armazenamento, o processamento de grãos também aumenta a liberação de fenólicos insolúveis e conseqüentemente aumenta o conteúdo de fenólicos solúveis, devido à quebra na fração conjugada (ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR, 2014).

4.2.9 Capacidade antioxidante de grãos de arroz pigmentados parboilizados

Nas tabelas 22, 23 e 24 estão apresentadas as capacidades antioxidantes mensuradas por DPPH dos extratos fenólicos solúveis (Tabela 23) e insolúveis (Tabela 24), bem como a soma deles (totais) (Tabela 22), de grãos de arroz com

pericarpo preto (PP) e grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) em diferentes intensidades de polimento.

Tabela 22 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico total ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$), resultante do somatório dos extratos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	94,1±0,3 ^{aB}	67,5±0,4 ^{bA}	8,1±0,1 ^{cB}	4,2±0,1 ^{Db}	2,1±0,5 ^{eC}	n.d ^{**}
PP P	19,0±0,2 ^{aC}	12,1±0,2 ^{bC}	8,8±0,2 ^{cA}	8,2±0,1 ^{Da}	8,0±0,2 ^{dA}	7,4±0,2 ^{eA}
PV N-P	97,8±0,3 ^{aA}	43,6±0,1 ^{bB}	4,8±0,1 ^{cC}	3,5±0,2 ^{dC}	1,9±0,2 ^{eC}	1,6±0,1 ^{eC}
PV P	8,8±0,1 ^{aD}	4,9±0,1 ^{bD}	3,6±0,1 ^{cD}	3,4±0,05 ^{cdC}	3,3±0,1 ^{dB}	3,3±0,2 ^{dB}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

**n.d = não detectável

Tabela 23 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico solúvel ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$), de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	81,0±0,5 ^{aB}	58,6±0,5 ^{bA}	7,4±0,1 ^{cB}	3,6±0,1 ^{Db}	1,6±0,1 ^{eB}	n.d ^{**}
PP P	17,4±0,2 ^{aC}	11,0±0,2 ^{bC}	8,0±0,2 ^{cA}	7,6±0,1 ^{cdA}	7,4±0,2 ^{deA}	7,0±0,2 ^{eA}
PV N-P	89,5±0,05 ^{aA}	42,6±0,1 ^{bB}	4,4±0,1 ^{cC}	3,5±0,2 ^{dB}	1,9±0,2 ^{eB}	1,6±0,1 ^{eC}
PV P	6,6±0,04 ^{aD}	4,0±0,05 ^{bD}	2,9±0,1 ^{cD}	2,8±0,05 ^{cdC}	2,6±0,1 ^{cdB}	2,6±0,2 ^{dB}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

**n.d = não detectável

Tabela 24 – Capacidade antioxidante mensurada por DPPH do extrato fenólico insolúvel ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$), de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	13,0±0,38 ^{aA}	8,9±0,15 ^{bA}	0,74±0,02 ^{cA}	0,59±0,03 ^{cA}	0,48±0,02 ^{cC}	n.d ^{**}
PP P	1,59±0,05 ^{aC}	1,07±0,05 ^{bB}	0,75±0,01 ^{cA}	0,60±0,03 ^{dA}	0,58±0,02 ^{dB}	0,41±0,03 ^{eB}
PV N-P	8,28±0,28 ^{aB}	1,05±0,01 ^{bB}	0,42±0,02 ^{cB}	n.d	n.d	n.d
PV P	2,17±0,03 ^{aC}	0,98±0,03 ^{bB}	0,71±0,03 ^{cA}	0,64±0,01 ^{cdA}	0,65±0,006 ^{dA}	0,64±0,01 ^{dA}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

**n.d = não detectável

As tabelas 25, 26 e 29 apresentam as capacidades antioxidantes mensuradas por ABTS dos extratos fenólicos solúveis (Tabela 26) e insolúveis (Tabela 27), bem como a soma deles (totais) (Tabela 25), de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e grãos de arroz com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) em diferentes intensidades de polimento.

Tabela 25 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico total ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$), resultante do somatório dos extratos fenólicos solúveis e insolúveis totais, de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	27,7±1,0 ^{aB}	23,5±0,3 ^{bA}	7,3±0,1 ^{cB}	4,0±0,1 ^{dC}	1,9±0,05 ^{eC}	1,04±0,1 ^{eD}
PP P	15,8±0,1 ^{aC}	12,3±0,1 ^{bB}	10,5±0,1 ^{cA}	8,6±0,2 ^{dA}	8,3±0,3 ^{dA}	7,9±0,2 ^{eA}
PV N-P	29,9±1,1 ^{aA}	9,6±0,1 ^{bC}	4,2±0,1 ^{cD}	3,0±0,2 ^{cdD}	1,8±0,1 ^{deC}	1,5±0,1 ^{eC}
PV P	10,7±0,1 ^{aD}	8,3±0,3 ^{bD}	6,5±0,1 ^{cC}	5,9±0,1 ^{dB}	5,5±0,2 ^{dB}	5,5±0,2 ^{dB}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Tabela 26 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico solúvel ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$), de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	23,57±0,8 ^{aB}	21,98±0,3 ^{bA}	6,67±0,1 ^{cB}	3,52±0,1 ^{dC}	1,78±0,1 ^{eC}	1,04±0,1 ^{eC}
PP P	13,60±0,5 ^{aC}	10,58±0,1 ^{bB}	9,31±0,1 ^{cA}	7,88±0,1 ^{dA}	7,56±0,3 ^{deA}	7,41±0,2 ^{eA}
PV N-P	26,06±1,1 ^{aA}	8,23±0,1 ^{bC}	3,21±0,1 ^{cD}	2,30±0,2 ^{cdD}	1,36±0,1 ^{dC}	1,15±0,1 ^{dC}
PV P	8,32±0,1 ^{aD}	6,97±0,3 ^{bD}	5,62±0,1 ^{cC}	5,17±0,1 ^{cdB}	4,91±0,2 ^{dB}	4,94±0,2 ^{dB}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Tabela 27 – Capacidade antioxidante mensurada por ABTS do extrato fenólico insolúvel ($\mu\text{mol Trolox equiv.g}^{-1}$) de grãos de arroz com pericarpo preto (PP) e com pericarpo vermelho (PV) não parboilizados (N-P) e parboilizados (P) avaliados em diferentes intensidades de polimento

Tratamento	Intensidade de polimento					
	0%	4%	7%	10%	12%	15%
PP N-P	4,11±0,02 ^{aA}	1,55±0,08 ^{bB}	0,59±0,03 ^{cC}	0,46±0,04 ^{dB}	0,13±0,01 ^{eD}	n.d ^{**}
PP P	2,24±0,01 ^{aD}	1,74±0,02 ^{bA}	1,16±0,04 ^{cA}	0,75±0,04 ^{dA}	0,77±0,02 ^{dA}	0,48±0,02 ^{eB}
PV N-P	3,80±0,04 ^{aB}	1,41±0,04 ^{bC}	1,00±0,02 ^{cB}	0,68±0,02 ^{dA}	0,40±0,02 ^{eC}	0,39±0,01 ^{eC}
PV P	2,37±0,04 ^{aC}	1,29±0,01 ^{bC}	0,86±0,01 ^{cB}	0,74±0,02 ^{dA}	0,63±0,02 ^{eB}	0,57±0,03 ^{fA}

* Médias aritméticas simples, de três determinações \pm desvio padrão, seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma linha, e maiúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

**n.d = não detectável

A capacidade antioxidante de muitos alimentos possui alta correlação positiva com o conteúdo de compostos fenólicos encontrados nesses alimentos, assim quanto maior o conteúdo de fenólicos maior a sua capacidade antioxidante. No entanto, essa correlação com a capacidade antioxidante é bem menor para os compostos flavonóides (FLOEGEL et al. 2011). Esses mesmos autores também verificaram que existe uma alta correlação entre os ensaios da atividade antioxidante realizados por DPPH e ABTS em pesquisas com diversas frutas, vegetais e bebidas.

O comportamento das respostas obtidas pela análise da capacidade antioxidante de grãos de arroz pigmentados não parboilizados e parboilizados estão de acordo ao comportamento verificado na análise de compostos fenólicos totais, ou seja, quando o teor de fenólicos aumenta a capacidade antioxidante, na determinação por ABTS, também aumenta (Tabelas 19 e 25, respectivamente).

Após o processo de parboilização das amostras de arroz pigmentado (PP e PV) houve redução na capacidade antioxidante do extrato fenólico total, mensurada por DPPH e ABTS das amostras de arroz com 0% e 4% de polimento. Walter et al. (2013) também verificaram significativas reduções na capacidade antioxidante, mensuradas por DPPH, após o processamento de parboilização de grãos de arroz pigmentados.

Vedana et al. (2008) estudaram o efeito do processamento na atividade antioxidante de uva, visto que as uvas são grandes fontes de antocianinas e compostos fenólicos, e verificaram que a geléia de uva apresentou os menores conteúdos de compostos fenólicos totais, antocianinas e capacidade antioxidante do que os outros produtos e extratos de uva que não utilizaram altas temperaturas nos seus preparos.

A capacidade antioxidante mensurada por DPPH mostrou reduções bem maiores que sua mensuração por ABTS nas amostras de arroz com 0% e 4% de polimento após parboilizadas, onde apresentaram reduções de 80%-82% e 92%-89%, nas amostras com 0%-4% de arroz PP e PV, respectivamente, pelo método de DPPH (Tabela 22) e reduções de 43%-48% e 64%-14%, para as mesmas amostras de arroz, porém pelo método de ABTS (Tabela 25).

Floegel et al. (2011) comparando a atividade antioxidante mensuradas por ABTS e DPPH em frutas, vegetais e bebida, verificaram que a mensuração por ABTS foi superior na aplicação desses produtos. Visto que frutas e vegetais são produtos que contêm altas concentrações de compostos hidrofílicos, como ácidos fenólicos, antocianinas e vitamina C, é explicado os maiores valores encontrados na análise de ABTS desses produtos. No estudo desses mesmos autores, a fruta manga foi um dos únicos produtos que foi verificado maior valor da capacidade antioxidante por DPPH do que por ABTS, visto que essa fruta possui alto conteúdo de lipídeos quando comparada com outras frutas.

Assim, foi possível verificar que ocorreu uma degradação maior dos compostos hidrofóbicos após o processamento hidrotérmico perante os compostos hidrofílicos. Também pode-se observar que ocorreu degradação de compostos como antocianinas e proantocianidinas (Tabelas 17 e 18, respectivamente) formando compostos de baixo peso molecular, como ácidos fenólicos, que são mais hidrofílicos. Esse fato causou a redução da diferença da capacidade antioxidante quando mensurada por ABTS após o processo de parboilização. Justificando a menor diferença encontrada nos valores entre DPPH e ABTS nas amostras de arroz pigmentadas parboilizadas.

Observando as tabelas 22, 23, 25 e 26 é possível verificar que a partir da amostra com 7% de polimento do arroz PP parboilizado ocorreram aumentos significativos na capacidade antioxidante, dos extratos fenólicos totais e solúveis, mensuradas tanto por DPPH quanto por ABTS, respectivamente.

Nos grãos de arroz PV parboilizados foram observados incremento na capacidade antioxidante nas amostras com polimento a partir de 7% quando mensuradas por ABTS e 12% quando determinados por DPPH. No arroz PV a degradação dos compostos lipofílicos foi maior que no arroz PP após o tratamento hidrotérmico utilizado.

A capacidade antioxidante do extrato fenólico insolúvel dos grãos de arroz integral PP e PV demonstraram que ocorreu redução após os grãos passarem pelo processo de parboilização. As reduções foram de 88% e 74% nos grãos de arroz PP e PV, respectivamente, mensurados por DPPH (Tabela 24) e de 45% e 38% (Tabela 27) quando mensurados por ABTS (PP e PV, respectivamente).

Nos grãos de arroz PP parboilizado, nas amostras polidas a partir de 4%, foi observada uma maior preservação da capacidade antioxidante dessas amostras mensuradas por ABTS, o que evidencia a modificação na estrutura dos compostos bioativos durante o processamento hidrotérmico, podendo ter ocorrido a degradação de compostos de cadeias maiores em compostos menores e mais solúveis.

O arroz PV parboilizado com polimento de 4% não apresentou diferença na capacidade antioxidante do extrato fenólico insolúvel, mensurada por DPPH, em relação a essa não parboilizada.

As amostras PV parboilizadas a partir de 7% de intensidade de polimento apresentaram incremento na capacidade antioxidante do extrato insolúvel, também por DPPH, em relação às amostras de arroz não parboilizadas.

Laokuldilok et al. (2011) estudaram os antioxidantes e a atividade antioxidante de farelo de arroz pigmentados de diversas colorações (preto, vermelho e marron-claro) e verificaram que em todas as amostras de farelo de arroz estudadas os ácidos fenólicos e o γ -orizanol foram os compostos responsáveis pela maior atividade antioxidantes desses farelos.

Laokuldilok et al. (2011) verificaram que no farelo de arroz com pericarpo vermelho os ácidos fenólicos e γ -orizanol contribuíram com 62,9% e 35,9%, respectivamente, na atividade antioxidante, enquanto que as antocianinas e α -tocoferol contribuíram com apenas 5,2% e 0,5%, respectivamente, para sua atividade antioxidante. Já nos farelos de arroz com pericarpo preto estudado as antocianinas contribuíram entre 17,7-25,8% para atividade antioxidante desses farelos, e os ácidos fenólicos e γ -orizanol contribuíram com 33,1-43,2% e 38,7-41,1%, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

- O aumento da intensidade de polimento reduz os teores de proteínas, lipídeos, minerais, o valor de “a”, o valor de “b”, a dureza, o tempo de cocção, os teores de flavonóides totais e aumenta o valor de “L” e a adesividade de grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho.
- O arroz preto apresenta antocianinas e o arroz vermelho apresenta proantocianidinas, em seus pericarpos, que são totalmente removidos com intensidade de polimento de 15%. A atividade antioxidante dos grãos de arroz vermelho é maior que do arroz preto mesmo este possuindo maiores teores de compostos fenólicos totais.
- A parboilização reduz os teores de lipídeos, flavonóides, antocianinas, proantocianidinas e aumenta os pigmentos avermelhados, a dureza e o teor de amido resistente dos grãos de arroz preto e vermelho. Este processo aumenta o tempo de cocção do arroz vermelho e reduz o tempo de cocção do arroz preto.
- A parboilização reduz o teor de compostos fenólicos totais e em suas capacidades antioxidantes em grãos de arroz preto e vermelho integrais (PP e PV) e aumenta nos grãos polidos com intensidades de polimento de 7 a 15%.
- O método de ABTS é mais adequado para a determinação da capacidade antioxidante do que o método de DPPH para grãos de arroz pigmentados parboilizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC. **American Association of Cereal Chemists**. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, MN, USA, 1995.
- ABDEL-AAL, E. M. ; HUCL, P. A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarp wheats. **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 350-354, 1999.
- ABDEL-AAL, E. M.; HUCL, P. Composition and stability of anthocyanins in blue-grained wheat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2174-2180, 2003.
- ABDUL-HAMID, A.; SULAIMAN, R. R. R.; OSMAN, A.; SAARI, N. Preliminary study of the chemical composition of rice milling fractions stabilized by microwave heating. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 627–637, 2007.
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food Chemistry**, v.152, p. 46-55, 2014.
- ADOM, K. K. ; LIU, R. H. Antioxidant activity of grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6182-6187, 2002.
- ADOM, K. K.; SORRELLS, M. E.; LIU, R. H. Phytochemical profiles and antioxidant activity of wheat varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 26, p. 7825-7834, 2003.
- AGUILAR-GARCIA, C.; GAVINO, G.; BARAGANO-MOSQUEDA, M.; HEVIA, P.; GAVINO, V. Correlation of tocopherol, tocotrienol, γ -oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, p.1228–1232, 2007.
- AMATO, G.W; ELIAS, M.C. **A parboilização do arroz**. Porto Alegre Ricardo Lenz editor, 160p., 2005.
- ANGELO P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n.1, p. 232-240, 2007.
- ASAE. **American Society of Agricultural Engineers**. Moisture measurement- unground grain and seeds. In: Standards, 2000.St. Joseph: ASAE, p.563, 2000.
- 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 Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, n. 19, p. 6010-6016, 2004.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry** – 4° Ed. Publisher Springer, 2009.
- BILLIRIS, M. A.; SIEBENMORGEN, T. J.; MEULLENET, J.-F.; MAUROMOUSTAKOS, A. Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 1. Cooking using excess water. **Journal of Food Engineering**, v.113, n.4, p.1559-1568, 2012.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 28, p. 25–30, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2012/2013 a 2022/2023 / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica. – Brasília: Mapa/ACS, 2013. 96 p.

BUTSAT, S.; SIRIAMORNUN, S. Antioxidant capacities and phenolic compounds of the husk, bran and endosperm of Thai rice. **Food Chemistry**, v. 119, p. 606–613, 2010.

CAI, Y.-Z.; SUN, M.; XING, J.; LUO, Q.; CORKE, H. Structure–radical scavenging activity relationships of phenolic compounds from traditional Chinese medicinal plants. **Life Sciences**, v. 78, n.25, p. 2872-2888, 2006.

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.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. L. DE; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, p.859–871, 2009.

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).

CHAUDHARY, R. C. Speciality rices of the world: Effect of WTO and IPR on its production trend and marketing. **Food, Agriculture & Environment**, v. 1, n. 2, p. 34-41, 2003.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F. DE; SOUSA, D. N. R. DE; GIRÃO, J. H. S. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.

CHEN, M.H; BERGMAN, C.J. A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and gamma-oryzanol contents. **Journal of Food and Analysis**, n.18, p. 139-151, 2005.

CHEN, P. N.; KUO, W. H.; CHIANG C. L.; CHIOU, H. L.; HSIEH, Y. S.; CHU, S. C. Black rice anthocyanins inhibit cancer cells invasion via repressions of MMPs and u-PA expression. **Chemico-Biological Interactions**, v. 163, p. 218-229, 2006.

DENG, G. F.; XU, X. R.; ZHANG, Y.; LI, D.; GAN, R. Y.; LI, H. B. Phenolic compounds and bioactivities of pigmented rice. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, n. 3, p. 209-306, 2013.

DEEPA, G.; SINGH, V.; NAIDU, K. A. Nutrient composition and physicochemical properties of Indian medicinal rice – Njavara. **Food Chemistry**, v. 106, p.165-171, 2008.

DERYCKE, V.; VANDEPUTTE, G. E.; VERMEYLEN, R.; MANB, W. de; GODERIS, B.; KOCH, M. H. J; DELCOUR, J. A. Starch gelatinization and amylose–lipid interactions during rice parboiling investigated by temperature resolved wide angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. **Journal of Cereal Science**, v. 42, p. 334–343, 2005.

DVORAKOVÁ, M.; GUIDO, L. F.; DOSTÁLEK, P.; SKULILOVÁ, Z.; MOREIRA, M. M.; BARROS, A. A. Antioxidante properties of free, soluble Ester and insoluble-bound phenoli compounds in different barley varieties and corresponding malts. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 114, p. 27-33, 2008.

DEWANTO, V.; WU, X.; ADOM, K. K.; LIU, R. H. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food chemistry**, v. 50, p. 3010-3014, 2002.

DORS, G.C; PINTO, R.H, BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.29, n.1, p. 219-224, 2009.

ELIAS, M.C. **Efeitos da espera para secagem e do tempo de armazenamento na qualidade das sementes e grãos do arroz irrigado**. Pelotas, Tese (Doutorado) 164f. 1998.

ELIAS, M. C. **Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de grãos**. 1. ed. Pelotas: Editora Cópias Santa Cruz, 2008. v. 1. 368p .

ELIAS, M. C. **Pós-colheita de arroz: secagem, armazenamento e qualidade**. 1. ed. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária UFPEL, 2007. v. 1. 424p .

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária . Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthjx4.html>> . Acesso em: 6 out. 2013.

FAGUNDES, G. A. Efeitos do tempo de encharcamento sobre parâmetros de avaliação tecnológica e nutricional de arroz parboilizado. 2010, 77 f. Tese - Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistical databases**. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 6 out. 2013.

FARSUL – Federação da Agricultura do Rio Grande do Sul. Relatório econômico 2012 e perspectiva para 2013. Assessoria Econômica. Disponível em: <<http://www.farsul.org.br/arquivos/relatório%20econômico%202012.pdf>>. Acesso em: 6 out. 2013.

FINOCCHIARO, F.; FERRARI, B.; GIANINETTI, A.; DALL’ASTA, C.; GALAVERNA, G.; SCAZZINA, F.; PELLEGRINI, N. Characterization of antioxidant compounds of red and white rice and changes in total antioxidant capacity during processing. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51, p. 1006–1019, 2007.

FINOCCHIARO, F.; FERRARI, B.; GIANINETTI, A. A study of biodiversity of flavonoid content in the rice caryopsis evidencing simultaneous accumulation of anthocyanins and proanthocyanidins in a black-grained genotype. **Journal of Cereal Science**, v.51, p. 28-34, 2010.

FLOEGEL, A.; KIM, D.-O.; CHUNG, S.-J.; KOO, S. I.; CHUN, O. K. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 7, p. 1043-1048, 2011.

FONSECA, F. A.; SOARES, M. S. J.; CALIARI, M.; BASSINELLO, P. Z.; EIFERT, E. C. DA; GARCIA, D. M. Changes occurring during the parboiling of upland rice and in

the maceration water at different temperatures and soaking times. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 9, p. 192-1920, 2011.

FREI, M.; BECKER, K. Fatty acids and all-trans- β -carotene are correlated in differently colored rice landraces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 14, p. 2380–2384, 2005.

GOOD, H. Measurement of color in cereal products. **Cereal Foods World**, v.4, p. 5–6, 2002.

GULARTE, M. A. Avaliação sensorial no controle de qualidade de arroz. In: **Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo**. Ed. Universitária da UFPEL, 2012. P. 193-212.

GUNARATNE, A.; WU, K.; LI, D.; BENTOTA, A.; CORKE, H.; CAI, Y. Z. Antioxidant activity and nutritional quality of traditional red-grained rice varieties containing proanthocyanidins. **Food Chemistry**, v. 138, p. 1153-1161, 2013.

GUO, W.; BETA, T. Phenolic acid composition and antioxidant potential of insoluble and soluble dietary fibre extracts derived from select whole-grain cereals. **Food Research International**, v. 51, p. 518–52, 2013.

HAN, L.; DONG, B.; YANG, X.; HUANG, C.; WANG, X.; WU, X. Study on Flavonoids in the Caryopsis of Indica Rice Rhd. **Agricultural Sciences in China**, v. 8, n.2, p. 249–256, 2009.

HANSEN, T. H.; LOMBI, E.; FITZGERALD, M.; LAURSEN, K. H.; FRYDENVANG, J.; HUSTED, S.; BOUALAPHANH, C.; RESURRECCION, A.; HOWARD, D. L.; JONGE, M. D. DE; PATERSON, D.; SCHJOERRING, J. K. Losses of essential mineral nutrients by polishing of rice differ among genotypes due to contrasting grain hardness and mineral distribution. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 2, p. 307–315, 2012.

HELBIG, E. **Efeitos do teor de amilose e da parboilização do arroz na formação de amido resistente e nos níveis glicêmico e lipêmico de ratos *wistar***. 2007. 107 f. Tese (Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2007.

HEINEMANN, R. J. B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A.; PENTEADO, M. V. C.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n.4, p. 287–296, 2005.

HOU, Z.; QUIN, P.; ZHANG, Y.; CUI, S.; REN, G. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 691-697, 2011.

HU, C.; ZAWISTOWSKI, J.; LING, W.; KITTS, D. D. Black rice (*Oryza sativa* L. indica) pigmented fraction suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide in chemical and biological model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n.18, 5271–5277, 2003.

IRRI - International Rice Research Institute. Disponível em: <<http://www.irri.org>>. Acesso em: 6 out. 2013.

ITANI, T.; TAMAKI, M.; ARAI, E.; HORINO, T. Distribution of amylose, nitrogen, and minerals in rice kernels with various characters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p. 5326–5332, 2002.

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, p.17-57.

JEON, K. I.; PARK, E. J.; PARK, H. R.; JEON, Y. J.; CHA, S. H.; LEE, S. C. Antioxidant activity of far-infrared radiated rice hull extracts on reactive oxygen species scavenging and oxidative DNA damage in human lymphocytes. **Journal of Medicine and Food**, v.9, p. 42–48, 2006.

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

KIM, D.-O.; LEE, K.W.; LEE, H.J.; LEE, C.Y. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3713–3717, 2002.

KONG, S.; LEE, J. Antioxidants in milling fractions of black rice cultivars. **Food Chemistry**, v. 120, n. 1, p. 278-281, 2010.

KRISHNAN, S.; DAYANANDAN, P. Structural and histochemical studies on grain-filling in the caryopsis of rice (*Oryza sativa* L.), **Journal of Biosciences**, v. 28, p. 455–469, 2003.

KRUGER, M. J.; DAVIES, N.; MYBURGH, K. H.; LECOUR, S. Proanthocyanidins, anthocyanins and cardiovascular diseases. **Food Research International**, v. 59, p. 41–52, 2014.

KYRITSI, A.; TZIA, C.; KARATHANOS, V.T. Vitamin fortified rice grain using spraying and soaking method. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 312-320, 2011.

LAMBERTS, L.; BIE, E. D.; VANDEPUTTE, G. E.; VERAVERBEKE, W. S.; DERYCKE, V.; WALTER DE MAN; W. D.; DELCOUR, J. A. Effect of milling on colour and nutritional properties of rice. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1496–1503, 2007.

LAMBERTS, L.; BRIJS, K.; MOHAMED, R.; VERHELST, N.; DELCOUR, J. A. Impact of browning reactions and bran pigments on color of parboiled rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 26, p. 9924–9, 2006.

LAMBERTS, L.; ROMBOUTS, I; BRIJS, K; GEBRUERS, K; DELCOUR J. A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**, v. 110, p. 916–922, 2008.

LAOKULDILOK, T.; SHOEMAKER, C. F.; JONGKAEWWATTANA, S.; TULYATHAN, V. Antioxidants and antioxidant activity of several pigmented rice brans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 193–199, 2011.

LEE, S. C.; KIM, J. H.; JEONG, S. M.; KIM, D. R.; HA, J. U.; NAM, K. C., AHN, D.U. Effect of far-infrared radiation on the antioxidant activity of rice hull. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n. 15, p. 4400–4403, 2003.

LIU, C.; ZHANG, Y.; LIU, W.; WAN, J.; WANG, W.; WU, L.; ZUO, N.; ZHOU, Y.; YIN, Z. Preparation, physicochemical and texture properties of texturized rice produce by Improved Extrusion Cooking Technology. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 473-480, 2011.

LIU, R. H. Whole grain phytochemicals and health. **Journal of Cereal Science**, v.46, p. 207-219, 2007.

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

MASSARETO, I. L. **Efeito do cozimento e ação dos compostos fenólicos de arroz integral na inibição da enzima conversora de angiotensina I e da α -amilase**. 2009. 88p. Dissertação. Faculdade de Ciências Farmacéuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MESSIA, M. C.; LAFELICE, G.; MARCONI, E. Effect of parboiling on physical and chemical characteristics and non-enzymatic browning of emmer (*Triticum dicoccon* Schrank). **Journal of Cereal Science**, v. 56, v. 2, p. 147-152, 2012.

MIN, B.; GU, L.; MCCLUNG, A. M.; BERGMAN, C. J.; CHEN, M. H. Free and bound total phenolic concentrations, antioxidant capacities, and profiles of proanthocyanidins and anthocyanins in whole grain rice (*Oryza sativa* L.) of different bran colours. **Food Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 715-722, 2012.

MIRA, N. V. M. DE; MASSARETO, I. L.; PASCUAL, C. D.-S. C. I.; Marquez, U. M. L. Comparative study of phenolic compounds in different Brazilian rice (*Oryza sativa* L.) genotypes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. 5, p. 405-409, 2009.

MOHAPATRA, D.; BAL, S. Wear of Rice in an Abrasive Milling Operation, Part 1: Prediction of Degree of Milling. **Biosystems Engineering**, v.88, p. 337–342, 2004.

MONKS, J.L.F.; ELIAS, M.C.; GOMES, C.B.; COSTA, J. M. N.; PERES, W. **Condições de autoclavagem na parboilização sobre o conteúdo de fibras e amido resistente em grãos de arroz**. In: Anáís do 5º Simpósio Brasileiro de Qualidade de Arroz. Pelotas: Editora Universitária da UFPEL, 2012, p.618.

MONKS, J. F.; VANIER, N. L.; CASARIL, J.; BERTO, R. M.; OLIVEIRA, M. DE; GOMES, C. B.; CARVALHO, M. P. DE; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Effects of milling on proximate composition, folic acid, fatty acids and technological properties of rice. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, p. 73 – 79, 2013.

MONTILLA, E. C.; HILLEBRAND, S.; ANTEZANA, A.; WINTERHALTER, P. Soluble and bound phenolic compounds in different bolivian purple corn (*Zea mays* L.) cultivars. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 59, p. 7064-7074, 2011.

MOONGNGARMA, A.; DAOMUKDA, N.; SAOWAROSE KHUMPIKA, S. Chemical compositions, phytochemicals, and antioxidant capacity of rice bran, rice bran layer, and rice germ. **APCBEE Procedia**, v. 2, p. 73-79, 2012.

NAKORNRIAB, M.; SRISEADKA, T.; WONGPORNCHAI, S. Quantification of carotenoid and flavonoid components in brans of some Thai black rice cultivars using supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Food Lipid**, v. 15, n. 4, p. 488–503, 2008.

NARDINI, M.; GHISELLI, A. Determination of free and bound phenolic acids in beer. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 137-143, 2004.

NAYAK, B.; BERRIOS, J. J. DE; POWERS, J. R.; TANG, J. Thermal degradation of anthocyanins from purple potato (cv. Purple Majesty) and impact on antioxidant capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 20, p. 11040-11049, 2011.

- NGUYEN, V. N. Rice production, consumption and nutrition. Chapter I. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/005/y4347e/y4347e02.htm>>. Acesso em: 6 out. 2013.
- NICOLOSI, R. J., ROGERS, E. J., AUSMAN, L. M., ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil and its health benefits. In: Marshall, W. E.; Wadsworth, J. I. (Eds.), **Rice Science and Technology**, Marcel Dekker, New York, p. 350–421, 1994.
- NORTON, R. A. Quantitation of steryl ferulate and p-coumarate esters from corn and rice. **Lipid**, v.30, p.269–274, 1995.
- OKI, T.; MASUDA, M.; KOBAYASHI, M.; NISHIBA, Y.; FURUTA, S.; SUDA, I. Polymeric procyanidins as radical-scavenging components in red-hulled rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.7524–7529, 2002.
- OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Parboiled rice: Understanding from a materials science approach. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 173–183, 2014.
- ONG, M, H.; BLANSHARD, J. M. V. Texture determinants of cooked, parboiled rice. II: Physicochemical properties and leaching behaviour of rice. **Journal of Cereal Science**, v. 21, p. 261–266, 1995.
- ORDÓÑEZ, J. A.; COLABORADORES. **Tecnologia de Alimentos – Componentes dos Alimentos e Processos** – vol. 1. Porto Alegre – Editora Artmed, 2005.
- PAINE, J. A. et al. Improving the nutritional value of golden rice through increased pro-vitamin A content. **Nature Biotechnology**, v.23, n.4, p. 482-487, 2005.
- PAIVA, F. F. **Efeitos da pressão e do tempo de autoclavagem na parboilização sobre a qualidade dos grãos e a fração lipídica do arroz**. 2011, 103 f. Tese - Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- PAUCAR-MENACHO, L.M; SILVA, L.H.; SANT’ANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizanól. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.1, p. 45-53, 2007.
- PAYAKAPOL, L.; MOONGNARM, A.; DAOMUKDA, N.; NOISUWAN, A. Influence of degree of milling on chemical compositions and physicochemical properties of jasmine rice. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering**, v.1, p. 83–86, 2011.
- PEREIRA-CARO, G.; WATANABE, S.; CROZIER, A.; FUJIMURA, T.; YOKOTA, T.; ASHIHARA, H. Phytochemical profile of a Japanese black–purple rice. **Food Chemistry**, v.141, n. 3, p. 2821–2827, 2013.
- PEREIRA, J. A. A cultura do arroz no Brasil: subsídio para a sua história. Teresina: **Embrapa Meio-Norte**, 2002, p. 226.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Literature data may underestimate the actual antioxidant capacity of cereals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 5036-5040, 2005.
- PORTER, L. J.; HRSTICH, L. N.; CHAN, B. G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyaniding and delphinidin. **Phytochemistry**, v. 25, p. 223-230, 1986.

PRIOR, R. L.; GU, L. Occurrence and biological significance of proanthocyanidins in the American diet. **Phytochemistry**, v. 66, p. 2264–2280, 2005.

QIU, Y.; LIU, Q.; BETA, T. Antioxidant properties of commercial wild rice and analysis of soluble and insoluble phenolic acids. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 140-147, 2010.

RAMARATHNAM, N.; OSAWA, T.; NAMIKI, M.; KAWAKISHI, S. Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 1. Isolation, fractionation, and partial characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.36, p. 732–737, 1988.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2^o edição – São Paulo: Blucher, 2007.

ROBBINS, R. J. Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Methodology: Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n.10, p. 2866-2887, 2003.

SAEED, F.; PASHA, I.; ANJUM, F. M.; ANSAR, H.; SULERIA, R. Effect of parboiling on physico-chemical – chemical and cooking attributes of different rice cultivars, **Internet Journal of Food Safety**, v. 13, p. 237–245, 2011.

SAIKIA, S.; DUTTA, H.; SAIKIA, D.; MAHANTA, C. L. Quality characterisation and estimation of phytochemicals content and antioxidant capacity of aromatic pigmented and non-pigmented rice varieties. **Food Research International**, v. 46, p. 334-340, 2012.

SAREEPUANG, K.; SIRIAMORNUN, S.; WISET, L.; MEESO, N. Effect of Soaking Temperature on Physical , Chemical and Cooking Properties of Parboiled Fragrant Rice. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 4, n. 4, p. 409-415, 2008.

SELLAPAN, K.; DATA, K.; PARKHI, S. K.; DATTA, S. K. Rice caryopsis structure in relation to distribution of micronutrients (iron, zinc, β -carotene) of rice cultivars including transgenic indica rice. **Plant Science**, v. 177, p. 557-562, 2009.

SINGH, N.; PAL, N.; MAHAJAN, G.; SINGH, S.; SHEVKANI, K. Rice grain and starch properties: Effects of nitrogen fertilizer application. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 219–225, 2011.

SINGH, N.; SINGH, H.; KAUR, K.; BAKSHI, M.S. Relationship between the degree of milling, ash distribution pattern and conductivity in brown rice. **Food Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 147-151, 2000.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR., J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 1, p. 144-158, 1965.

SOMPONG, R.; SIEBENHANDL-EHN, S.; LINSBERGER-MARTIN, G.; BERGHOFER, E. Physicochemical and antioxidative properties of red and black rice varieties from Thailand, China and Sri Lanka. **Food Chemistry**, v. 124, p. 132-140, 2011.

TANANUWONG, K.; TEWARYUTH, W. Extraction and application of antioxidants from black glutinous rice . **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 476-481, 2010.

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O.M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry** , v.9, p. 427-440, 2005.

VEDANA, M. I. S.; ZIEMER, C.; MIGUEL, O. G.; PORTELLA, A. C.; CANDIDO, L. M. B. Efeitos do processamento na atividade antioxidante de uva. **Alimentos e nutrição**, v.10, v. 2, p. 159-165, 2008.

VICHAPONG, J.; SOOKSERM, M.; SRIJESDARUK, V.; SWATSITANG, P.; SRIJARANAI, S. HIGH performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, p. 1325-1330, 2010.

Xia, M.; Ling, W. H.; Ma, J.; Kitts, D. D.; Zawistowski, J. Supplementation of diets with the black rice pigment fraction attenuates atherosclerotic plaque formation in apolipoprotein e deficient mice. **The Journal of nutrition**, v.133, n. 3, p. 744-751, 2003.

XIE, L.; CHEN, N.; DUAN, B.; ZHU, Z.; LIAO, X. Impact of proteins on pasting and cooking properties of waxy and non-waxy rice. **Journal of Cereal Science**, v. 47, n.2, p. 372–379, 2008.

ZAVAREZE, E. R. DA; DIAS, A. R. G. Propriedades físico-químicas, funcionais e aplicações de amido de arroz. In: **Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo**. Ed. Universitária da UFPEL, 2012. P. 161-171.

ZHANG, M. W.; ZHANG R. F.; ZHANG, F. X.; LIU, R.H. Phenolic profiles and antioxidant activity of black rice bran of different commercially available varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7580-7587, 2010.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice – Review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 849–868, 2002.

ZHU, L-J.; DOGAN, H.; GAJUL, H.; GU, M-H.; LIU, Q.-Q.; SHI, Y-C. Study of kernel structure of high-amylose and wild-type rice by X-ray microtomography and SEM. **Journal of Cereal Science**, v. 55, n. 1, p. 1-5, 2012.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA L. A. de. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

WALTER, M.; MARCHESAN, E.; MASSONI, P. F. S.; SILVA, L. P.; SARTORI, G. M. S.; FERREIRA, R. B. Antioxidant properties of rice grains with light brown, red and black pericarp colors and the effect of processing. **Food Research International**, v. 50, p. 698–703, 2013.

YAWARDIO,R.; TANIMORI, S.; MORITA, N. Identification of phenolic compounds isolated from pigmented rices and their aldose reductase inhibitory activities. **Food Chemistry**, v.101, p. 1616–1625, 2007.

YOSHIDA, H.; TANIGAWA, T.; KURIYAMA, I.; YOSHIDA, N.; TOMIYAMA, Y.; MIZUSHINA, Y. Variation in fatty acid distribution of different acyl lipids in rice (*Oryza sativa* L.) brans. **Nutrients**, v.3, n. 4, p. 505–514, 2011.

YOSHIDA, H.; TOMIYAMA, Y.; MIZUSHINA, Y. Lipid components, fatty acids and triacylglycerol molecular species of black and red rices. **Food Chemistry**, v. 123, p. 210–215, 2010.

YU, S.; NEHUS, Z. T.; BADGER, T. M.; FANG, N. Quantification of Vitamin E and γ -Oryzanol Components in Rice Germ and Bran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p. 7308-7313, 2007.