

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Dissertação

**Uso de inibidores de escurecimento na parboilização de arroz: efeitos nas
propriedades químicas e tecnológicas dos grãos**

Franciene Almeida Villanova

Engenheira Agrônoma

Pelotas, 2017

Franciene Almeida Villanova

Uso de inibidores de escurecimento na parboilização de arroz: efeitos nas propriedades químicas e tecnológicas dos grãos

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Coorientadores: Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Pelotas, 2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

V717u Villanova, Franciene Almeida

Uso de inibidores de escurecimento na parboilização de arroz: efeitos nas propriedades químicas e tecnológicas dos grãos. / Franciene Almeida Villanova ; Maurício de Oliveira, orientador ; Nathan Levien Vanier, Moacir Cardoso Elias, coorientadores. — Pelotas, 2017.
68 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Parboilização. 2. Reação de Maillard. 3. Glicina. 4. Glutaciona reduzida. I. Oliveira, Maurício de, orient. II. Vanier, Nathan Levien, coorient. III. Elias, Moacir Cardoso, coorient. IV. Título.

CDD : 633.18

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Prof. Dr. Ricardo Tadeu Paraginski

Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks

Aos meus pais e avós, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, e por me dar forças para alcançar mais este objetivo.

Aos meus avós, principalmente a minha avó Camila pelo carinho, ajuda e dedicação, por estar presente em momentos cruciais desta caminhada, e por não medir esforços para que eu pudesse realizar este sonho.

Aos meus pais, Alvaro e Maria Cristina, pelo apoio e carinho, e por terem dedicado grande parte das suas vidas a criação dos filhos.

Aos meus irmãos, Alvaro, Aline, Alisson, Sara e Andriene, que juntamente com meus pais e avós, são a minha base, a quem agradeço tudo que tenho.

Ao orientador acadêmico, Prof. Dr. Maurício de Oliveira, pelos ensinamentos concedidos durante a execução deste trabalho, pela amizade e por estimular o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao coorientador Prof. Dr. Nathan Levien Vanier, por estar sempre disposto a auxiliar o próximo e por ser um exemplo de profissional e de ser humano. Obrigada pelo carinho, amizade e pelo apoio prestado no decorrer deste trabalho. Tenhas certeza de que “me senti orientada”, e de que os ensinamentos profissionais e pessoais concedidos neste período contribuíram muito para a minha formação.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Pelotas (PPGCTA – UFPel), em especial aos professores Moacir Cardoso Elias e Alvaro Renato Guerra Dias, pelo acompanhamento e pelos ensinamentos concedidos desde o período de graduação até a conclusão deste trabalho.

Aos queridos amigos e colegas, Caroline Tuchtenhagen Rockembach e Jorge Tiago Göebel, pela amizade, convívio e grande auxílio prestados durante o período de mestrado. Obrigada por fazerem parte desta caminhada, por acreditarem em mim e principalmente, pelo companheirismo diário de vocês, que lembrarei sempre com muito carinho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de grãos, Shanise Lisie Mello El Halal, Rosana Colussi, Cristiano Dietrich Ferreira, Valmor Ziegler, Ricardo Scherer Pohndorf Dianini Kringel, Suzane Rickes da Luz, Julia Baranzelli, Gustavo Heinrich Lang, Igor Lindemann, Wyller Max Ferreira da Silva e Mariana Dias Antunes, pelo apoio, amizade e convivência, que tornaram mais agradáveis estes anos de estudo.

Aos demais colegas do Laboratório de Grãos, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, seja pela convivência ou pelo auxílio prestado na pesquisa.

Aos bolsistas de iniciação científica, José Otomar de Souza Aguilhera, Larissa Luckow Erdmann, João Felipe Mallmann, Juciano Gabriel da Silva, Lenara Tonieto, Jean Ávila Schwartz, Emílio Bock e Luiz Otávio Vergara de Vergara, que sempre estiveram dispostos a ajudar nas atividades do laboratório, e contribuíram muito para a realização deste trabalho. Obrigada a todos pelo auxílio e pela amizade. Tenho certeza de que terão um futuro brilhante, não só pelo comprometimento e dedicação com que executam suas atividades, mas também por serem exemplo de seres humanos.

A todos os estagiários e demais bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Grãos, que através do auxílio e colaboração desempenham papel fundamental no desenvolvimento dos projetos de dissertação e tese.

A grande amiga e companheira de graduação, Priscila Ariane Auler, pelo carinho, amizade e companheirismo, por sempre me estimular a ser persistente e pelas palavras de conforto nas horas certas e incertas.

Aos demais familiares e amigos, que de uma forma ou de outra, me ajudaram a alcançar mais este objetivo.

A FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), SCT-RS (Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul) e Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul, pelo apoio financeiro.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

Charles Chaplin

Resumo

VILLANOVA, Franciene Almeida. **Uso de inibidores de escurecimento na parboilização de arroz: efeitos nas propriedades químicas e tecnológicas dos grãos**. 2017. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O arroz é o principal alimento para mais da metade da população mundial, principalmente nos países em desenvolvimento. O processo de parboilização consiste em três etapas adicionais ao processo convencional de industrialização do arroz, realizadas antes do descascamento: (1) encharcamento, (2) autoclavagem e (3) secagem. Embora a parboilização promova benefícios nutricionais e tecnológicos ao arroz, comparado ao arroz branco polido, o produto parboilizado é mais escuro e amarelado, o que afeta negativamente a aceitabilidade no mercado. Neste contexto, objetivou-se com o estudo avaliar a capacidade do ácido gálico, da glicina, da glutatona reduzida e da *L*-cisteína na inibição de reações de escurecimento em arroz parboilizado. A cor dos grãos, a composição proximal, as propriedades de pasta da farinha, a massa molecular e a complexação de proteínas, o percentual de proteína solúvel, o percentual de grãos quebrados, manchados e danificados, o tempo de cocção, o perfil texturométrico, o teor de lisina livre, o teor de mono e dissacarídeos, e o teor de 5-hidroximetil-2-furaldeído livre (HMF) foram determinados. A utilização de glicina e as concentrações de 1,0 e 2,0% de glutatona reduzida foram capazes de conferir uma coloração mais branca aos grãos parboilizados, no entanto, esses tratamentos aumentaram o percentual de grãos quebrados, a solubilidade proteica e o conteúdo de lisina livre. Além disso, estes tratamentos provocaram redução no percentual de grãos manchados e nos níveis de HMF. O tempo de cocção do arroz parboilizado tratado com glicina, independente da concentração, foi semelhante ao tempo de cocção do arroz parboilizado sem adição de inibidores. No entanto, a glutatona reduzida foi capaz de diminuir o tempo de cocção em comparação ao arroz parboilizado convencionalmente, e aumentar o percentual de grãos danificados, exceto na concentração de 2,0%. Os teores de glicose no arroz parboilizado com glicina e glutatona reduzida aumentaram, entretanto, não foram observadas alterações nos níveis de frutose e de sacarose. Desta forma, o uso de glicina é recomendável para retardar o escurecimento dos grãos e melhorar propriedades tecnológicas, no entanto, deve ser considerada em estudos futuros a avaliação sensorial destes grãos.

Palavras-Chave: Parboilização, Reação de Maillard, Glicina, Glutatona reduzida

Abstract

VILLANOVA, Franciene Almeida. **Use browning inhibitors in rice parboiling: effects on chemical and technological properties of the grains.** 2017. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Rice is a staple food for over the half of the world's population, mainly in developing countries. The parboiling process consists of three additional steps to the conventional rice industrialization process, which are done prior dehusking: (1) soaking, (2) pressure steaming, and (3) drying. Although parboiling improves the nutritional and technological properties of rice, compared to polished white rice, the parboiled product is dark, yellowish, which negatively affects their consumers' acceptability. The objective of the present study was to evaluate the ability of gallic acid, glycine, reduced glutathione and *L*-cysteine to inhibit browning reactions during the parboiling process of the rice. The color, the proximate composition, the flour pasting properties, the molecular mass and complexation of proteins, the percentage of soluble protein, the percentage of broken, stained and damaged grains, the cooking time, the texturometric profile, the free lysine content, the mono- and disaccharides contents, and the free 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) content were determined. The use of glycine and higher concentrations of reduced glutathione at 1.0 and 2.0% levels were able to provide a whiter color to parboiled grains. However, these treatments increased the percentage of broken grains, the protein extractibility, and the free lysine content. Furthermore, 1.0 and 2.0% levels of glycine and reduced glutathione treatments caused a reduction in the percentage of stained grains and HMF levels. The cooking time of parboiled rice treated with glycine, independent of concentration, was similar to the cooking time of parboiled rice without anti-browning. However, reduced glutathione decreased the cooking time of rice compared to rice parboiled without anti-browning of anti-browning agent, and increased the percentage of damaged grains, except at the 2.0% concentration. Glucose content in parboiled rice with glycine and reduced glutathione increased. However, no changes were observed in fructose and sucrose levels. Thus, the use of glycine is recommended to retard the browning of the grains and improve technological properties. However, the sensorial evaluation of these grains should be considered in future studies.

Keywords: Parboiling, Maillard reaction, Glycine, Reduced glutathione

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura anatômica do grão de arroz	18
Figura 2 - Arroz branco polido (a), parboilizado polido (b) e integral (c).....	19
Figura 3 - Principais etapas da Reação de Maillard	22
Figura 4 - Estrutura química do hidroximetilfurfural (HMF).....	24
Figura 5 - Estrutura química da L-cisteína (A) e glutatona reduzida (B).....	25
Figura 6 - Curva típica obtida na análise das propriedades de pasta, fornecida pelo <i>Rapid Visco Analyzer</i> (RVA).....	31
Figura 7 - Grãos de arroz parboilizado tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações	38
Figura 8 - Brancura de arroz parboilizado polido tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações	43
Figura 9 - Perfis de distribuição de peso molecular de proteínas em arroz branco (não parboilizado) e parboilizado (A) e perfil comparativo de extração de proteínas do tratamento controle e dos grãos tratados com glicina e glutatona reduzida na concentração mais elevada de 2,0% (B).....	45
Figura 10 - Proteína solúvel de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH).....	47
Figura 11 - Percentual de grãos quebrados de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH).....	48
Figura 12 - Percentual de grãos manchados (A) e danificados (B) de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH).....	50
Figura 13 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido em função da concentração de glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH)	52
Figura 14 - Teores de hidroximetil furfurall livre (HMF) em arroz parboilizado em função da concentração de glicina (GLI) e de glutatona reduzida (GSH).....	57

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Delineamento experimental para avaliar efeitos da adição de diferentes inibidores de escurecimento sobre a composição proximal, propriedades de pasta e cor de arroz parboilizado	27
Tabela 2 – Delineamento experimental para avaliar efeitos da adição de glicina e glutathione reduzida sobre propriedades químicas e tecnológicas de arroz parboilizado	28
Tabela 3 - Gradiente de eluição utilizado para identificação e quantificação do teor de lisina livre.....	35
Tabela 4 - Composição proximal dos grãos parboilizados sem inibidores (controle) e tratados com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutathione reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações	40
Tabela 5 – Propriedades de pasta de arroz parboilizado sem inibidores (controle) e tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutathione reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações	41
Tabela 6 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutathione reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações	44
Tabela 7 - Perfil texturométrico de arroz parboilizado não tratado (controle) e tratado com glicina (GLI) e glutathione reduzida (GSH) em diferentes concentrações	53
Tabela 8 – Teor de glicose, frutose, sacarose e lisina livre em arroz parboilizado não tratado (controle) e tratados com glicina (GLI) e glutathione reduzida (GSH) em diferentes concentrações	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Arroz.....	17
2.2. Parboilização do arroz.....	19
2.3. Reação de Maillard	22
2.4. Inibidores de escurecimento.....	24
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. Materiais.....	26
3.2. Métodos.....	26
3.2.1. Delineamento experimental.....	26
3.2.2. Preparo das amostras	28
3.2.3. Moagem	30
3.2.4. Avaliações	30
3.2.4.1. Composição proximal	30
3.2.4.2. Propriedades de pasta	30
3.2.4.3. Cor.....	31
3.2.4.4. Massa molecular e complexação de proteínas	32
3.2.4.5. Proteína solúvel.....	32
3.2.4.6. Grãos quebrados.....	33
3.2.4.7. Grãos manchados e danificados	33
3.2.4.8. Tempo de cocção	34
3.2.4.9. Perfil textuométrico.....	34
3.2.4.10. Teor de lisina livre	35
3.2.4.10. Teor de mono e dissacarídeos	36
3.2.4.11. Teor de hidroximetil furfural livre (HMF)	37
3.2.4.13. Análise estatística.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1. Composição proximal.....	38
4.2. Propriedades de pasta	41
4.3. Cor dos grãos.....	42
4.4. Massa molecular e complexação de proteínas	45

4.5. Proteína Solúvel	47
4.6. Grãos quebrados	48
4.7. Grãos manchados e danificados	49
4.8. Tempo de cocção	51
4.9. Perfil textuométrico	52
4.10. Teor de lisina livre e mono e dissacarídeos	55
4.13. Teor de hidroximetil furfural livre (HMF)	56
5. CONCLUSÕES	58
6. REFERÊNCIAS	58
APÊNDICES	68

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos principais cereais cultivados no mundo, sendo a base alimentar para a maioria da população mundial. Mais de 90% do arroz mundial é produzido e consumido no Sul e no Sudeste da Ásia, porém a safra de arroz é importante também para o continente africano e para a América Latina (SELLAPAN et al., 2009). Como resultado de seu alto consumo e por ser uma fonte de vitaminas, minerais, fibras e compostos bioativos, o arroz é considerado um veículo importante de nutrientes para a população mundial.

A parboilização tem sido utilizada como uma alternativa para melhorar as propriedades nutricionais e tecnológicas do arroz, uma vez que possibilita a migração de compostos hidrossolúveis presentes nas camadas do farelo para o centro da cariopse, diminui a suscetibilidade a quebra e permite melhor conservabilidade no armazenamento e maior soltabilidade dos grãos após a cocção. Embora a parboilização promova benefícios nutricionais e tecnológicos ao arroz, como maior teor de vitaminas, maior estabilidade durante o armazenamento e diminuição no percentual de grãos quebrados após o descascamento e polimento, comparado ao arroz branco polido, o produto parboilizado é escurecido e amarelado, o que afeta negativamente a aceitabilidade pelo consumidor (BHATTACHARYA, 1996).

A alteração na coloração dos grãos durante o processo de parboilização tem sido atribuída a (1) difusão de pigmentos da casca e do farelo, (2) escurecimento não-enzimático do tipo Maillard, e (3) alterações enzimáticas durante o encharcamento (ALI e BHATTACHARYA, 1980; BHATTACHARYA e RAO, 1966; LAMBERTS et al., 2006a).

Lamberts et al. (2008) estudaram a formação de pigmentos escuros em arroz em função das condições de parboilização, e sugeriram que reações de Maillard são as principais responsáveis pelo escurecimento, sendo iniciadas pela reação entre o grupamento carbonila do açúcar redutor com o grupamento amina dos aminoácidos (principalmente lisina), peptídeo, ou proteínas.

A utilização de aditivos antioxidantes e agentes branqueadores durante a etapa de encharcamento é uma alternativa para evitar o escurecimento dos grãos parboilizados. Vários compostos contendo grupos tiol, tais como cisteína, glutatona

reduzida (GSH), mercaptoetanol e tiourea têm sido investigados como inibidores de escurecimento enzimático (DUDLEY e HOTCHKISS, 1989).

Recentemente, Vanier et al. (2015) estudaram os efeitos da adição de diferentes concentrações de bissulfito de sódio à água de encharcamento durante o processo de parboilização, e observaram que a menor concentração (0,2%) foi suficiente para evitar o escurecimento dos grãos e propiciar alto grau de brancura. No entanto, o uso deste aditivo promoveu destruição da vitamina B1 (tiamina), mesmo na menor concentração.

Neste contexto, objetivou-se com o presente estudo avaliar a efetividade do ácido gálico, da glicina, da glutathiona reduzida e da cisteína como inibidores de escurecimento, em diferentes concentrações, durante o processo de parboilização do arroz, bem como as alterações nas propriedades químicas e tecnológicas de grãos parboilizados.

1.1. Objetivos específicos

1.1.1. Verificar a efetividade do ácido gálico, da glicina, da glutathiona reduzida e da cisteína na inibição do escurecimento do arroz parboilizado;

1.1.2. Avaliar as alterações ocasionadas pelo uso do ácido gálico, da glicina, da glutathiona reduzida e da cisteína sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas do arroz parboilizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Arroz

O arroz é um dos alimentos mais importantes para a nutrição humana, sendo a base alimentar para mais da metade da população mundial, e produzido majoritariamente pelos países asiáticos (KORRES et al., 2016; ISHII et al., 2016).

Este cereal ocupa o segundo lugar de importância econômica mundial, correspondendo a uma área aproximada de 163 milhões de hectares e produção de cerca de 740 milhões de toneladas de grãos em casca (SOSBAI, 2012; FAO, 2016). No Brasil, a produção de arroz na safra 2015/16 foi de 10.602,9 toneladas, estando a maior parte da produção concentrada em cinco estados, dentre eles o Rio Grande do Sul, o maior estado produtor do cereal, representando na safra 2015/16 quase 70% da produção nacional, seguido por Santa Catarina (9,9%), Tocantins (5,8%), Mato Grosso (4,1%) e Maranhão (2,5%) (CONAB, 2016).

O grão de arroz, também denominado cariopse, é constituído pelo pericarpo, endosperma e embrião ou gérmen, os quais são envoltos por glumas que compõe a casca do arroz (pálea e lema) (Figura 1). O endosperma é composto pela camada de subaleurona e pelo endosperma amiláceo, compondo-se majoritariamente por amido. O endosperma amiláceo apresenta menores teores de proteínas, lipídeos e cinzas em comparação com as frações gérmen, pericarpo e aleurona. Sendo assim, a operação de polimento, na qual ocorre a remoção do gérmen e das camadas externas ao endosperma, implica na redução do teor de nutrientes, exceto de amido, resultando em diferenças na composição entre o arroz integral e o polido (BIENVENIDO, 1993; WALTER et al., 2008).

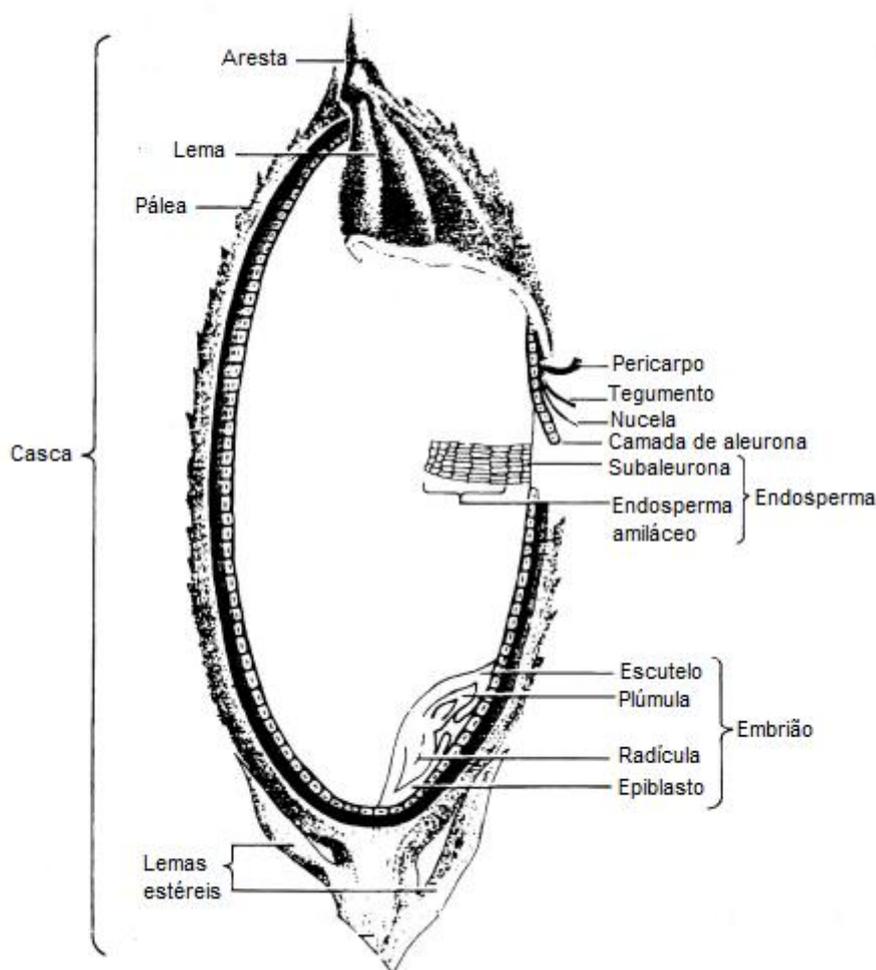


Figura 1 – Estrutura anatômica do grão de arroz

Fonte: Adaptado de BIENVENIDO (1993).

O amido, principal constituinte dos grãos, é formado por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina, sendo a amilose uma molécula linear composta por unidades de glicose ligadas por ligações glicosídicas α -1,4, com um pequeno número de ramificações, e a amilopectina formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6, formando uma estrutura ramificada (ZAVAREZE e DIAS, 2011). Os grânulos de amido são os principais responsáveis pela absorção de água durante a cocção, e exercem grande influência na qualidade do arroz cozido, devido as suas propriedades físico-químicas (ZHU et al., 2017). Além disso, o conteúdo de amilose dos grãos é um fator importante, que afeta as propriedades térmicas e influencia diretamente o volume de expansão e de absorção

de água durante o cozimento, bem como a dureza e a brancura do arroz cozido (BHAT e RIAR, 2016).

O consumo de arroz no Brasil se dá, principalmente, na forma de grãos inteiros beneficiados nos subgrupos polido (branco), parboilizado polido e integral (Figura 2), respectivamente (PAIVA, 2011). Os grãos polidos apresentam em sua constituição aproximadamente 90% de amido, 7,5% de proteína, 0,6% de fibra e 0,5% de minerais, apresentando também teores significativos de vitaminas E, B1 (tiamina), B3 (niacina), e B9 (ácido fólico) (SILVA et al., 2017).

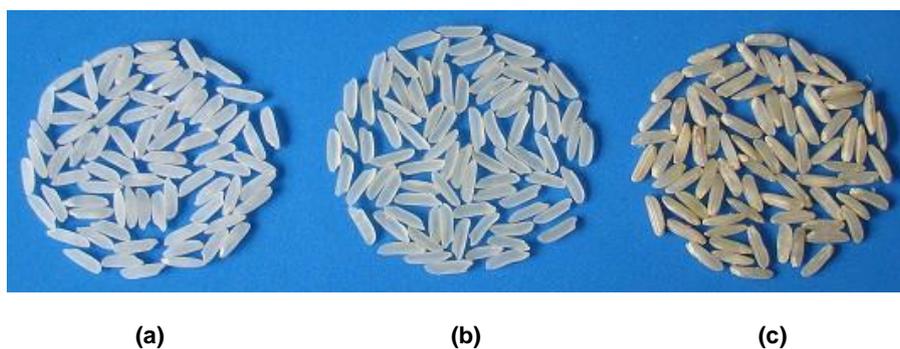


Figura 2 - Arroz branco polido (a), parboilizado polido (b) e integral (c)

Fonte: Epagri (2016).

Uma alternativa para melhorar o valor nutricional do arroz é o processo de parboilização, pois durante a etapa de encharcamento as substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, são dissolvidas e transportadas da periferia para o centro do grão. Além disso, o processo implica no aumento da digestibilidade do amido devido à ocorrência dos fenômenos de gelatinização e retrogradação (DUTTA et al., 2015).

2.2. Parboilização do arroz

A expressão parboilizado é originária da adaptação do termo inglês “parboiled”, que refere-se a “partial boiled” ou parcialmente fervido (AMATO e ELIAS, 2005).

Cerca de 20% da produção mundial de arroz é processada na forma de arroz parboilizado, que é obtido a partir de três etapas adicionais ao beneficiamento convencional, sendo elas o encharcamento, a autoclavagem e a secagem (LEETHANAPANICH et al., 2016; SARANGAPANI et al., 2016).

O processo de parboilização consiste em um tratamento hidrotérmico – anterior as etapas de descasque e polimento – no qual o arroz em casca é imerso em água, a uma temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido e secagem. Neste processo, algumas substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, são transportadas para o centro do grão, aumentando o valor nutritivo deste arroz em relação ao polido. No mercado, o arroz parboilizado é disponibilizado na forma de parboilizado polido e parboilizado integral (CONAB, 2015).

A etapa de encharcamento visa à hidratação adequada do arroz para possibilitar a gelatinização do amido. A absorção de água pelo grão deve ser uniforme e rápida, até atingir aproximadamente 30% de umidade, evitando-se a abertura de cascas tanto quanto possível (ELIAS et al., 2015). Nesta etapa, as enzimas, concentradas na camada de aleurona e no gérmen, são ativadas pela umidade.

Assim, as enzimas lipolíticas, atuando sobre os lipídios, proporcionam a rancificação hidrolítica, já as amilolíticas rompem ligações das moléculas de amido e favorecem o acréscimo da intensidade da cor característica do arroz parboilizado, por promoverem um acréscimo de açúcares de baixo peso molecular, os quais são convertidos em açúcares redutores e reagem com os aminoácidos, desencadeando as reações de Maillard, responsáveis pelo escurecimento não enzimático. Os aminoácidos são liberados pela ação das enzimas proteolíticas sobre as cadeias polipeptídicas (AMATO et al., 2002).

A permanência dos grãos na operação de encharcamento deve ser o mais rápido possível a fim de evitar fermentações de origens enzimática e microbiana, que proporcionam alterações no aroma, no sabor e na cor, podendo tornar o produto inaceitável para o consumo (ELIAS et al., 2015).

Após o encharcamento, para possibilitar a gelatinização do amido, é realizado o processo de autoclavagem, no entanto, pode ser empregado também o processo de estufa, realizado através de estufas rotativas (CARVALHO et al., 1992).

A gelatinização do amido, iniciada durante a etapa de autoclavagem, é facilitada pelo fato de o grão alcançar umidade alta e energia gerada pelo calor da água de encharcamento. Para a autoclavagem, utilizam-se pressões que variam de 0,5 a 1,2Kgf.cm⁻² por um período de 10 a 30 minutos (ELIAS, 1998; ELIAS et al.,

2015). O tratamento com calor úmido e pressão, por tempo demasiado, pode provocar o aumento da incidência de grãos danificados e intensificação da cor escura, em contrapartida, tempos relativamente curtos podem implicar em grãos não gelatinizados e com pouca resistência mecânica (ELIAS et al., 2015).

No decorrer da autoclavagem, enzimas presentes no grão, como lipases e peroxidases, são praticamente inativadas, proporcionando um aumento na durabilidade dos grãos e estabilidade do farelo de arroz. Posteriormente, na etapa de secagem, é concluída a gelatinização do amido e sua retrogradação, o que torna os grãos mais resistentes às operações que usam fricção (ELIAS et al., 2015).

O procedimento de secagem é realizado em três etapas, onde primeiramente é feita uma secagem preliminar para redução da umidade dos grãos de 30-34% para em torno de 24-28%, fazendo-se uso de secador de leito fluidizado, seguida por uma secagem em secador de coluna inteira, adaptado de contínuo para duas câmaras de ar quente, para redução da umidade dos grãos para 18-20%. Subsequentemente, é realizada a secagem complementar em secadores intermitentes, com temperatura do ar de secagem próxima a 150°C, para redução da umidade dos grãos até 13% (AMATO e ELIAS, 2005). Após a secagem, os grãos devem ser deixados em repouso por um período de 48 a 72 horas, a fim de permitir a uniformidade de textura e umidade, bem como para aliviar as tensões internas, sem que o rendimento de inteiros diminua (ELIAS et al., 2015).

A parboilização altera a forma do amido, de cristalina para amorfa, devido ao intumescimento irreversível e à fusão. O processo contribui na redução das perdas de industrialização dos grãos, bem como no incremento do valor nutricional do arroz, além de aumentar a estabilidade no armazenamento e no transporte (AMATO et al., 2002).

Assim como na maioria dos alimentos, no arroz parboilizado a cor ocupa um lugar de destaque entre os atributos sensoriais, em razão de causar o primeiro impacto no observador do produto (AMATO et al., 1990). Na etapa de encharcamento, os pigmentos presentes na casca e no farelo de arroz podem difundir para o interior do endosperma, alterando a cor dos grãos. Além disso, nessa etapa ocorrem alterações enzimáticas, que influenciam na cor do arroz parboilizado (ALI e BHATTACHARYA, 1980; BHATTACHARYA e RAO, 1966; LAMBERTS et al., 2006b). Na etapa seguinte de autoclavagem, devido às condições de temperatura e

pressão, ocorrem reações de escurecimento não enzimático do tipo Maillard, que também contribuem para a cor dos grãos parboilizados (BUGGENHOUT et al., 2013; LAMBERTS et al., 2006b).

2.3. Reação de Maillard

A reação de Maillard corresponde a uma série de reações de escurecimento não enzimático (Figura 3), a qual foi relatada pela primeira vez em 1912 por Louis Camile Maillard (FINOT, 2005). Esta reação inicia com a condensação do radical carbonila de um açúcar redutor com o grupamento amina de proteínas, resultando em um produto da base de Schiff (ARENA et al., 2017).

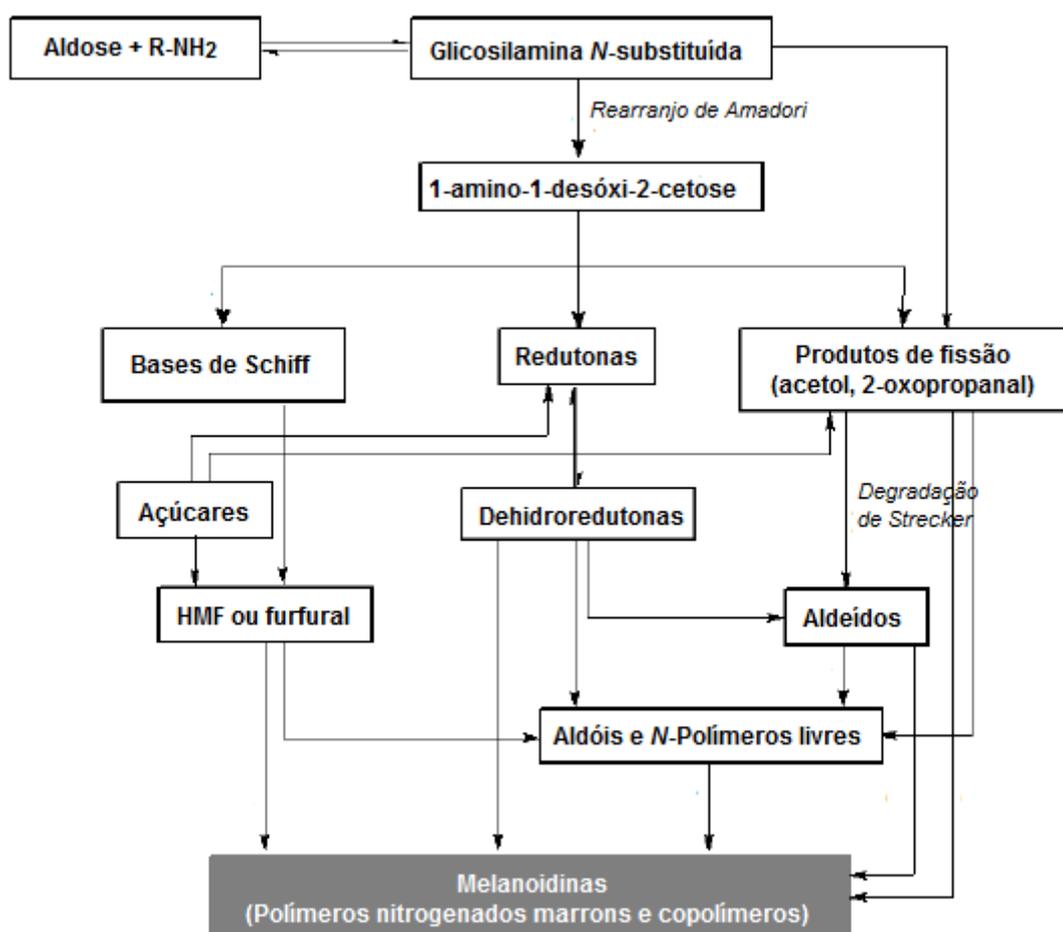


Figura 3 - Principais etapas da Reação de Maillard

Fonte: Adaptado de HODGE (1953).

Nas etapas iniciais da reação, ocorre a formação dos produtos de Amadori, os quais não possuem cor, fluorescência ou absorvância na região ultravioleta (MORALES e VAN BOEKEL, 1997). Na sequência são originados produtos de fissão, redutonas, derivados do furfural, compostos dicarbonílicos ou produtos da degradação de Strecker, os quais podem apresentar pigmentação e absorvância na região ultravioleta. Já nas etapas finais da reação ocorre a formação de melanoidinas (polímeros nitrogenados livres de coloração marrom) a partir de reações de condensação de furanos e dehidroredutonas, com consequente aumento de compostos fluorescentes, além da geração de compostos voláteis como aldeídos e cetonas que são os responsáveis pelo odor e sabor característicos dos produtos termicamente processados (MORALES e VAN BOEKEL, 1997; RAMÍREZ-JIMÉNEZ, GARCÍA-VILLANOVA e GUERRA-HERNÁNDEZ, 2000).

Em alimentos, a reação de Maillard ocorre durante o cozimento, processamento ou armazenamento, acarretando na formação dos chamados produtos da reação de Maillard (PRM's) (KWAK e LIM, 2004). Além da temperatura elevada (acima de 40°C), fatores como pH, atividade de água, teor de umidade e a composição química do alimento são determinantes para a ocorrência desta reação, a qual é favorecida em condições de pH alcalino (6 a 8), atividade de água entre 0,3 e 0,7, e umidade relativa de 30 a 40% (MORALES e BOEKEL, 1997; SHIBAO, 2010). Além disso, a velocidade da reação é influenciada pelo tipo de carboidrato simples e o aminoácido reagente, sendo que as aldoses são mais reativas que as cetonas (por apresentarem um grupamento carbonila potencialmente livre), e os aminoácidos como lisina, arginina, triptofano e histidina apresentam maior reatividade devido à presença do grupamento amina livre em suas cadeias laterais (NASS et al., 2007; SHIBAO, 2010).

Alguns PRM's como a furosina e o hidroximetilfurfural (HMF) podem ser utilizados para avaliar a extensão da reação em alimentos, sendo que os estágios iniciais da reação podem ser monitorados pela quantificação da furosina, e os estágios intermediários através do HMF (GUERRA-HERNADEZ et al., 1999; LAMBERTS, 2008).

O HMF (Figura 4) é um composto formado a partir da degradação de açúcares a altas temperaturas em meio ácido. Sua produção está relacionada a vários fatores, dentre eles estão o tipo de catalisador e de açúcar utilizados na

reação, sendo que as cetoses proporcionam maior taxa de conversão em HMF comparado às aldoses (LOCAS e YAYLAYAN, 2008). Este composto intermediário tem sido utilizado para monitorar a reação de Maillard em produtos de panificação, cereais infantis, leite, e mais recentemente, em arroz parboilizado (MOLARES et al., 1996; RAMÍREZ-JIMENEZ et al., 2000; RUFÍÁN-HENÁREZ et al., 2001; LAMBERTS et al., 2008).

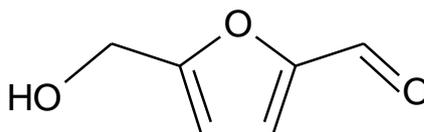


Figura 4 - Estrutura química do hidroximetilfurfural (HMF)

Além dos PRM's, a quantificação de açúcares redutores e de aminoácidos (principalmente lisina) também pode ser realizada para avaliar a ocorrência das reações de Maillard em alimentos, pois estas reações implicam na degradação e redução do teor destes compostos (FERNANDEZ-ARTIGAS et al., 1999, LAMBERTS 2008).

A reação de Maillard é desejável em alguns alimentos como pães, bolos, carnes e peixes, nos quais as mudanças de cor, textura e aroma, provenientes da reação, podem aumentar a palatabilidade alimentar (RANNOU et al., 2016). No entanto, em produtos como o arroz parboilizado essas alterações não são desejáveis devido à preferência dos consumidores por um arroz mais branco (GÖEBEL, 2015). Neste sentido, o uso de tecnologias que retardem as reações de escurecimento (enzimático e não enzimático) apresentam-se como alternativa para melhorar a qualidade dos grãos parboilizados.

2.4. Inibidores de escurecimento

A demanda por alimentos de melhor qualidade sensorial e nutricional tem aumentado por parte dos consumidores, que buscam produtos com melhores características de cor, textura, sabor e odor, e que apresentem maior vida de prateleira (LANDL et al., 2010). Neste sentido, uma ampla gama de aditivos alimentares, tanto sintéticos quanto naturais, tem sido utilizada para prevenir o escurecimento dos alimentos e melhorar suas características de sabor e aparência (VANIER et al. 2015).

Os sulfitos são compostos amplamente utilizados pela indústria de alimentos no tratamento de farinhas e como conservantes, no entanto, estas substâncias podem desencadear reações alérgicas e asma em pessoas sensíveis (ZHANG et al., 2014; LEETHANAPANICH et al., 2016; LIEN et al., 2016). O uso de compostos sulfurados, como *N*-Acetil-L-cisteína e o tripeptídeo glutatona reduzida (Figura 5), é uma alternativa ao uso de sulfitos, pois além de serem hipoalergênicos, apresentam eficiência semelhante na prevenção do escurecimento enzimático e não enzimático (MOLNAR-PERL E FRIEDMAN, 1990; JIANG e FU, 1998).

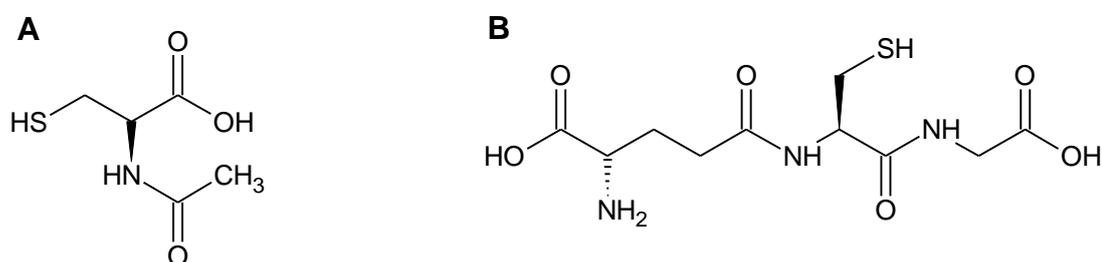


Figura 5 - Estrutura química da *L*-cisteína (A) e glutatona reduzida (B)

Além dos compostos sulfurados, como aminoácidos e peptídeos, o uso de compostos fenólicos tem sido estudado em grãos, frutas e hortaliças visando o retardo das reações de escurecimento e manutenção da qualidade destes alimentos (SILVÁN et al., 2011; MORALES et al., 2014).

Estudos indicaram que compostos com grupos tiol, tais como cisteína, *L*-cisteína e glutatona reduzida (GSH), nas concentrações de 0,1, 0,2 e 0,5%, podem inibir até 80% do escurecimento enzimático em maçãs, pois estes compostos reagem com a *o*-quinona para formar produtos estáveis e incolores em vez de pigmentos castanhos (EISSA et., 2006; DUDLEY e HOTCHKISS, 1989).

A glutatona, que é um tripeptídeo composto de ácido glutâmico, cisteína e glicina, apresentou capacidade inibitória da reação de Maillard, suprimindo o escurecimento de suco de uva (ALIAGA et al., 2016; WU, 2014). O ácido ascórbico e os ácidos fenólicos foram eficazes na inibição da reação de Maillard em batata, reduzindo até 61% e 53%, respectivamente, a formação de acrilamida (MORALES, et al., 2014; CHENG et al., 2015).

Embora os estudos com adição de aminoácidos, peptídeos e ácidos fenólicos sejam limitados em grãos, acredita-se que estes compostos possam inibir as reações de escurecimento durante o processo de parboilização, de modo a auxiliar

na manutenção da brançura dos grãos e na melhoria dos aspectos tecnológicos, como textura e redução da incidência de defeitos. Sendo assim, faz-se necessário a avaliação da efetividade dos compostos inibidores, bem como o estudo das concentrações e formas de aplicação.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nos Laboratórios de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, da Universidade Federal de Pelotas (DCTA – FAEM – UFPEL).

3.1. Materiais

Foram utilizados grãos de arroz (*Oryza sativa* L.) da classe longo fino, cultivar Puitá (safra 2013/2014), cultivados sob sistema irrigado na Fazenda Santa Maria, localizada no município de Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil. Os grãos foram colhidos com umidade próxima a 20% e transportados imediatamente para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), do PPGCTA-FAEM-UFPeL.

3.2. Métodos

3.2.1. Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado para avaliar os efeitos da adição de diferentes inibidores de escurecimento sobre a composição proximal, propriedades de pasta e a cor dos grãos parboilizados está apresentado na Tabela 1. Foram testadas diferentes moléculas inibidoras de escurecimento, em diferentes concentrações, adicionadas na etapa de encharcamento do processo de parboilização.

As moléculas testadas foram: ácido gálico, glicina, glutathiona reduzida (GSH) e cisteína. As concentrações estudadas foram definidas em testes preliminares e conforme a literatura. Foi utilizado como controle grãos parboilizados sem adição de moléculas inibidoras.

Tabela 1 – Delineamento experimental para avaliar efeitos da adição de diferentes inibidores de escurecimento sobre a composição proximal, propriedades de pasta e cor de arroz parboilizado

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Compostos	Concentrações*	
1			Composição centesimal
2	Ácido gálico	0,1%	Propriedades de pasta
3			Cor
4	Glicina	0,5%	
5			
6	Glutathiona (GSH)	1,0%	
7			
8	Cisteína	2,0%	
...			
...	Controle - sem inibidores		
17			

*Concentrações (% p/v) definidas em estudos preliminares, considerando a proporção de água utilizada no encharcamento e a capacidade de absorção de água dos grãos.

A efetividade das moléculas estudadas para retardar ou inibir a ocorrência da reação de Maillard foi primeiramente verificada através do grau de brancura dos grãos, expresso em unidades GBZ (Figura 8), e posteriormente pelo perfil colorimétrico, através da determinação da luminosidade (L) e das coordenadas a^* e b^* (Tabela 5).

A partir da avaliação da brancura e do perfil colorimétrico dos grãos, foi feita a seleção dos dois compostos com maior efetividade para a inibição do escurecimento. Os grãos tratados com os compostos selecionados foram utilizados para as demais avaliações químicas e tecnológicas, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Delineamento experimental para avaliar efeitos da adição de glicina e glutatona reduzida sobre propriedades químicas e tecnológicas de arroz parboilizado

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Compostos	Concentrações	
1			Massa molecular e complexação de proteínas
2	Glicina	0,1%	Proteína solúvel
3			Grãos quebrados
4	Glutaciona (GSH)	0,5%	Grãos manchados e danificados
5			Tempo de cocção
6	Controle – sem inibidores	1,0%	Perfil texturométrico
7			Teor de lisina livre
8		2,0%	Teor de mono e dissacarídeos
9			Teor de hidroximetil furfural livre

3.2.2. Preparo das amostras

O arroz em casca foi limpo manualmente para remoção de matérias estranhas e impurezas, sendo posteriormente seco até 13% de umidade. Na sequência, os grãos foram submetidos às etapas de beneficiamento pelo processo de parboilização (convencional e com adição de inibidores de escurecimento) em escala piloto, segundo o método desenvolvido por Elias (1998).

3.2.2.1. Processo de parboilização

A parboilização das amostras de arroz foi realizada em triplicata, utilizando 300g de arroz em casca para cada repetição.

a. Encharcamento

Para definição do tempo e da temperatura utilizados na etapa de encharcamento, foram realizados testes preliminares (isotermas de hidratação) com combinações de tempo e temperatura aplicáveis pelas indústrias parboilizadoras em função do comportamento da amostra de arroz utilizada no estudo.

Na etapa de encharcamento, as amostras de arroz em casca (300g) foram colocadas em sacos de tule e dispostas em béquer de vidro com capacidade para um litro. Soluções de ácido gálico, glicina, glutatona reduzida e cisteína foram preparadas com água destilada, nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0%, e

adicionadas às amostras de arroz no volume de 0,8L. Para o tratamento controle, foi adicionado apenas água destilada. Em seguida o material foi mantido em banho-maria (Dubnoff Microprocessado - Q226M, Brasil) com temperatura controlada de 65°C durante o tempo de hidratação de 6,0 horas. Na sequência, drenou-se a solução de cada béquer para posterior autoclavagem dos grãos.

b. Autoclavagem

A operação de autoclavagem foi realizada em autoclave vertical, com pressão de 0,5kgf.cm⁻² durante dez minutos, conforme metodologia desenvolvida por Elias (1998). Após a autoclavagem dos grãos, retirou-se o excesso de água livre dos mesmos via gravidade, permanecendo em repouso a temperatura ambiente (25°C) por aproximadamente 12 horas.

c. Secagem

O arroz foi seco em estufa com circulação forçada de ar (Modelo 400-2ND, Nova Ética, Brasil) a 38°C, até atingir 13% de umidade. Após a secagem, os grãos foram armazenados a 15°±1°C por 72 horas para permitir a estabilização da umidade dos grãos, bem como aliviar as tensões internas antes do beneficiamento.

d. Descascamento e polimento

O arroz em casca parboilizado (105g) foi descascado e polido em engenho de provas Zaccaria (Modelo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brasil). Após o descascamento, os grãos que não tiveram sua casca removida na primeira passagem (marinheiros) foram retirados manualmente. A operação de polimento foi ajustada para remoção de 6 a 7% de farelo, e a intensidade do polimento (IP) foi determinada pela equação 1.

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

(1)

3.2.3. Moagem

As amostras de arroz parboilizado polido foram moídas em moinho de facas da marca Perten®, modelo Laboratory Mill 3100, resultando na obtenção de farinhas, as quais foram utilizadas para a realização das avaliações. As farinhas foram acondicionadas hermeticamente em frascos de plástico com capacidade de 250g e mantidas em sala climatizada a 15°C até a realização das análises.

3.2.4. Avaliações

3.2.4.1. Composição proximal

O teor de água dos grãos de arroz, usado para expressar os demais resultados da composição proximal em base seca, foi determinado pelo uso de estufa a 105°C, por 24 horas, de acordo com o método oficial de análises de sementes preconizado pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 2009a). O teor de proteína bruta, lipídeos e minerais foi determinado de acordo com os procedimentos descritos pela AOAC (2006). O teor de carboidratos foi determinado por diferença dos demais componentes.

3.2.4.2. Propriedades de pasta

A gelatinização dos grãos parboilizados foi verificada através das propriedades de pasta, determinadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), de acordo com o método 61-02 da AACC (2000), utilizando o perfil *Standard Analysis 1*. Uma amostra de 4,0g de farinha, corrigida para 14% de umidade, foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50°C em 1min e, posteriormente, a 95°C em 3,5min, sendo mantidas a 95°C durante 2,5min. A seguir, foram resfriadas para 50°C em 3,8min e mantidas a 50°C por 2min. A velocidade de rotação foi mantida a 960rpm durante 10s e então mantida a 160rpm durante o restante do processo. As propriedades avaliadas foram:

- Temperatura de início de formação de pasta: valor da viscosidade no ponto onde se inicia o viscoamilograma à temperatura de 50°C;

- Viscosidade máxima: viscosidade máxima desenvolvida durante o período de aquecimento, expressa em RVU;
- Viscosidade de quebra: diferença de viscosidade entre o pico máximo e a viscosidade mínima a 95°C;
- Retrogradação: diferença de viscosidade mínima a 95°C e a viscosidade final, também chamado de *setback*;
- Viscosidade final: valor da viscosidade, obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C, expressa em RVU.

Na figura 6 está apresentada uma curva típica da análise de RVA, com a demonstração das respectivas propriedades analisadas.

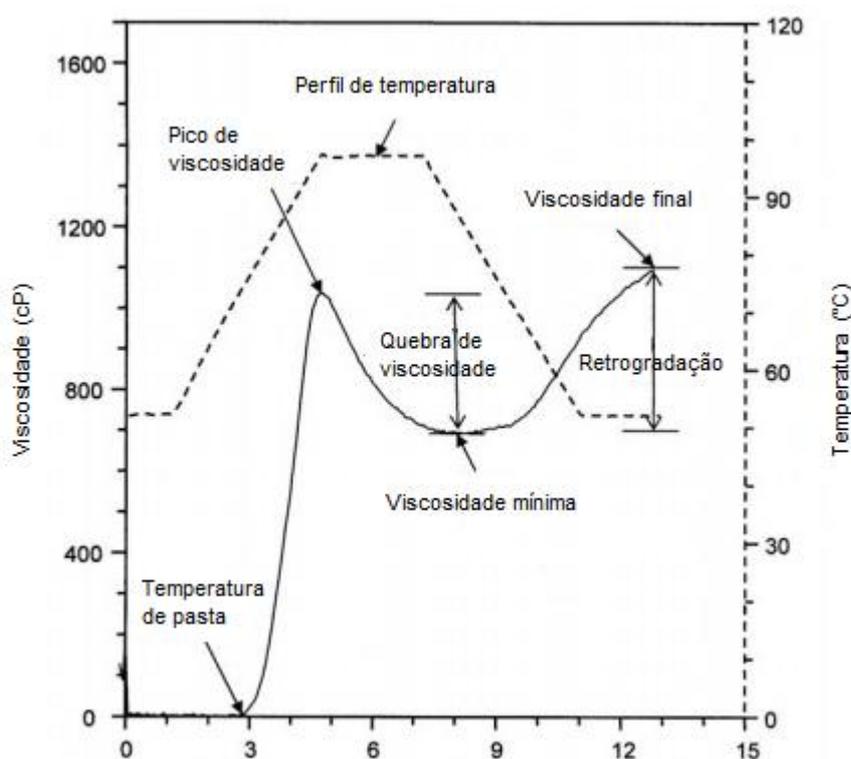


Figura 6 - Curva típica obtida na análise das propriedades de pasta, fornecida pelo *Rapid Visco Analyzer* (RVA)

Fonte: Kaur et al. (2009).

3.2.4.3. Cor

A coloração dos grãos foi avaliada através da determinação do perfil branquimétrico e colorimétrico. O perfil branquimétrico foi determinado em branquímetro Zaccaria (modelo MBZ-1, Indústria de Máquinas Zaccaria S/A, São

Paulo, Brasil), através dos parâmetros de brancura, transparência e polimento, fornecidos pelo equipamento, utilizando escala própria.

O perfil colorimétrico dos grãos polidos foi determinado em um colorímetro (Minolta CR 300, Osaka, Japão), utilizando os parâmetros de cor CIELAB (valor L^* , valor a^* e valor b^*). Os valores de luminosidade variam de preto ($L^* = 0$) a branco ($L^* = 100$), sendo que quanto mais próxima de 100, mais clara é a amostra. A coordenada a^* caracteriza coloração na região do verde (-a) ao vermelho (+a), e a coordenada b^* indica coloração no intervalo do azul (-b) ao amarelo (+b).

3.2.4.4. Massa molecular e complexação de proteínas

A determinação da massa molecular e a complexação de proteínas foi realizada através de cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho (SE-HPLC). A extração de proteínas foi realizada utilizando solução tampão com a presença de solvente desnaturante, seguindo a metodologia proposta por Buggenhout et al. (2013). Foram pesados 10 mg de farinha e adicionados 10 mL de tampão fosfato de sódio ($0,05\text{mol.L}^{-1}$, pH 6,8) contendo 2,0% (p/v) de dodecil sulfato de sódio (SDS). O material foi centrifugado a $10.000 \times g$ por 10 min e filtrado em filtro de membrana de nylon de $0,45 \mu\text{m}$. Posteriormente, $10\mu\text{L}$ dos extratos foram injetados em cromatógrafo líquido (Prominence UFLC system, Shimadzu, Tokyo, Japão). A separação por exclusão de tamanho foi realizada na coluna Yarra 3μ SEC-2000 ($300\text{mm} \times 4,6\text{mm}$) (Phenomenex). A fase móvel utilizada foi tampão fosfato de sódio ($0,05\text{mol.L}^{-1}$, pH 6,8 com 2% de SDS) em um fluxo de $0,35\text{mL.min}^{-1}$ e a temperatura da coluna a 30°C . Foram utilizados os padrões de fosforilase (97 kDa), albumina (66 kDa), pepsina (34 kDa), citocromo (12 kDa), blue dextran (2 kDa) e citidina (0,24 kDa) para determinar as faixas de exclusão de tamanho.

3.2.4.5. Proteína solúvel

O teor de proteína solúvel foi determinado de acordo com Liu et al. (1992) com modificações. As amostras de farinha (2g) foram misturadas com 50mL de água destilada, com o auxílio de agitador magnético durante 1 hora, sendo posteriormente centrifugadas a $5270 g$ durante 20min a 24°C (centrífuga Eppendorf 5430R). Uma alíquota de 1mL do sobrenadante foi coletada e a determinação do teor de proteína

solúvel foi realizada pelo método Kjeldahl, conforme o procedimento descrito pela AOAC (2006).

3.2.4.6. Grãos quebrados

Os grãos quebrados foram separados com uso de trieur (cilindro alveolado) do engenho de provas Zaccaria durante um minuto. O comprimento dos grãos quebrados foi medido com paquímetro digital (Mitutoyo, Santo Amaro, SP, Brasil), e considerou-se quebrado os grãos com comprimento inferior à 4,5mm, conforme descrito na IN MAPA 06/2009 (BRASIL, 2009b). O percentual de grãos quebrados foi calculado segundo a equação 2.

$$\text{Grãos quebrados (\%)} = \left(\frac{\text{peso(g) dos grãos quebrados}}{\text{peso(g) do arroz polido}} \right) \times 100 \quad (2)$$

3.2.4.7. Grãos manchados e danificados

A identificação e a separação dos grãos com defeitos (manchados e danificados) foram realizadas de acordo com os termos, conceitos e caracterização constantes na Instrução Normativa 06/2009, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2009).

Foram considerados manchados os grãos que apresentaram manchas escuras ou esbranquiçadas visíveis a olho nu, em menos de um quarto da área do grão; e danificados os que estouraram (pipoca) e apresentaram rachaduras no sentido longitudinal devido ao processo de parboilização, conforme especificações da IN MAPA 06/2009 (BRASIL, 2009). Os grãos manchados e deformados foram determinados em 100g de amostra, em triplicata, sendo os resultados expressos em porcentagem, calculados pela equação 3.

$$\text{Grãos com defeitos (\%)} = \left(\frac{\text{peso(g) dos grãos manchados ou danificados}}{\text{peso(g) do arroz polido}} \right) \times 100 \quad (3)$$

3.2.4.8. Tempo de cocção

O tempo de cocção para amostras de arroz com e sem inibidores foi determinado de acordo com o teste de Ranghino (MOHAPATRA e BAL, 2006). Aproximadamente 5g de arroz foram colocadas em béquer (250mL), juntamente com 100mL de água destilada ($98^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) mantida em ebulição através do uso de chapa de aquecimento. Após 10 minutos, dez grãos foram retirados e prensados entre duas placas de vidro limpas para medir o grau de cozimento, utilizando luz polarizada para avaliar a translucidez dos grãos. Em cada minuto seguinte esta operação foi repetida até que 90% dos grãos não apresentassem translucidez.

3.2.4.9. Perfil textuométrico

Para determinação do perfil textuométrico, foi realizado o cozimento dos grãos conforme descrito por Juliano e Bechtel (1985), e em seguida os grãos cozidos foram analisados em texturômetro (*Stable Micro Systems Texture Analysers*, modelo TA.XTplus), conforme descrito por Park et al. (2001) e Meullenet et al. (1997). Foi utilizada com uma célula de carga de 5kg com uma compressão de dois ciclos para comprimir as amostras até 90% da espessura original dos grãos, com probe cilíndrico de 4,5cm de diâmetro, velocidade de teste de 1mm.s^{-1} e tempo entre compressões de 3 segundos.

Para cada determinação, foram analisados 3 grãos de arroz cozidos, totalizando dez determinações por tratamento. As propriedades avaliadas e suas unidades de medida são definidas analogamente em relação a uma descrição sensorial como:

- Dureza (N) – força máxima requerida para comprimir a amostra numa dada percentagem pré-estabelecida;
- Mastigabilidade (N.s^{-1}) – número de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido;
- Gomosidade (N) – energia requerida para desintegrar um alimento semisólido para um estado pronto de ser engolido, sem mastigar;
- Elasticidade (mm) – grau como o alimento retoma a sua forma original após uma compressão parcial da língua contra os dentes ou céu da boca;

- Adesividade ($N.s^{-1}$) – força requerida para remover o alimento que adere a boca - palato - durante o processo normal de comer.

3.2.4.10. Teor de lisina livre

A extração de lisina livre foi realizada conforme descrito por Nimbalkar et al. (2012). As amostras de farinha de arroz (500mg) foram homogeneizadas com 2mL de metanol 20% acidificado com 0,1% de ácido fórmico. A mistura foi agitada em vortéx durante 5 minutos e centrifugada ($16.222 \times g$) por 10min a 4°C. O sobrenadante coletado foi filtrado em filtro de nylon de 0,22 μ m para posterior análise por LC-MS/MS. As amostras foram extraídas em duplicata e duas repetições analíticas foram realizadas.

Para a identificação e quantificação da lisina foi utilizado um cromatógrafo líquido (UFLC, Shimadzu, Japão) acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução do tipo quadrupolo-tempo de voo (Maxis Impact, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Para a separação cromatográfica foi utilizada a coluna Cogent Diamond Hydride (150mm de comprimento \times 2,1mm, e tamanho de partícula interna de 2,2 μ m - MicroSolv Technology, Eatontown, NJ, USA). As fases móveis foram água acidificada com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila acidificada com 0,1% de ácido fórmico (B). O gradiente de eluição utilizado está apresentado na Tabela 2.

Tabela 3 - Gradiente de eluição utilizado para identificação e quantificação do teor de lisina livre

Tempo (min)	%B
0-5	95
5-6	75
6-7	60
7-9	60
9-10	50
10-12	50
12-20	95

O fluxo utilizado foi de 0,2 mL.min⁻¹ e a temperatura da coluna foi mantida a 40°C (Pesek et al., 2008). O espectrômetro de massas foi operado no modo ESI

positivo, com espectros adquiridos ao longo de uma faixa de massa de m/z 50 a 1200. Os parâmetros de aquisição foram: voltagem do capilar em 4 kV, pressão do gás de nebulização (N_2) de 2 bar, gás de secagem em $8L \cdot min^{-1}$, temperatura da fonte de $180^\circ C$. O equipamento foi calibrado com formiato de sódio 10mM, cobrindo toda a faixa de aquisição (de m/z 50 até 1200).

A quantificação foi realizada através de curva de calibração externa com o padrão de monoclórato de *L*-lisina. Os resultados foram expressos em ppm.

3.2.4.10. Teor de mono e dissacarídeos

A extração de glicose, frutose e sacarose foi realizada conforme descrito por Xiaoli et al. (2008) com modificações. As amostras de farinha (1,0g) foram misturadas com 10mL de etanol 80% e mantidas a $50^\circ C$ em banho-maria (Dubnoff Microprocessed - Q226M, Quimis, São Paulo, SP, Brasil) por 3 horas. A mistura foi centrifugada a $920 \times g$ por 5min, e o sobrenadante foi coletado e reservado. O resíduo da centrifugação foi novamente ressuspensionado em etanol 80% (10mL) e mantido em banho maria por 30min. Os sobrenadantes foram combinados e concentrados em rotaevaporador a $40^\circ C$. Na sequência, as amostras foram filtradas em papel filtro e coletadas em placas de petri para secagem em estufa (Modelo 400-2ND, Nova Ética, São Paulo, SP, Brasil) com circulação de ar a $30^\circ C$, até a completa evaporação do solvente. Após a secagem, as amostras foram suspensas em 5mL da fase móvel (acetonitrila-água, 70/30, v/v) e filtrado em filtro de nylon ($0,22\mu m$) para subsequente injeção ($30\mu L$) no sistema cromatográfico.

A quantificação de glicose, frutose e sacarose foi realizada por cromatografia líquida (HPLC, Shimadzu, Japão). O sistema HPLC foi equipado com injetor automático, coluna (Luna NH2 modelo 100A - 250mm x 4, mm, $5\mu m$ - Phenomenex - USA) com uma bomba quaternária, detector de índice de refração, fase móvel composta por acetonitrila e água ultrapura (70:30), fluxo de $0,8mL \cdot min^{-1}$ e tempo de corrida de 20min. A extração dos açúcares foi realizada em duplicata, com duas repetições analíticas. A quantificação foi realizada por curva de calibração externa com os padrões de D-glicose, D-frutose e sacarose, e os resultados foram expressos em ppm.

3.2.4.11. Teor de hidroximetil furfural livre (HMF)

O teor de HMF livre foi determinado conforme descrito por Lamberts et al. (2008). As amostras de farinha de arroz desengorduradas (300mg) foram colocadas em tubos de Falcon juntamente com ácido oxálico 0,15M (3,0mL) e mantidas sob agitação durante 30 minutos utilizando um homogeinizador de sangue (Modelo AP-22, Phoenix, Brasil). Na sequência, foram adicionados 2,0mL de ácido tricloroacético (40% v/v) e centrifugou-se o material a 3000g durante 10 minutos. Após centrifugação, 1,6mL do sobrenadante foram coletados e misturados com 0,9mL de ácido tiobarbitúrico (0,03M) para posterior incubação em banho-maria (40°C por 40 minutos).

A absorbância das amostras incubadas foi medida em espectrofotômetro a 443nm e a quantificação realizada através de curva de calibração externa com padrão de HMF. Os resultados foram expressos em ppm.

3.2.4.13. Análise estatística

Após a realização das avaliações, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, posteriormente, comparados pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o programa SAS (*Statistical Analysis System*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aparência dos grãos parboilizados com a adição de inibidores de escurecimento nas diferentes concentrações estão apresentados na Figura 7.

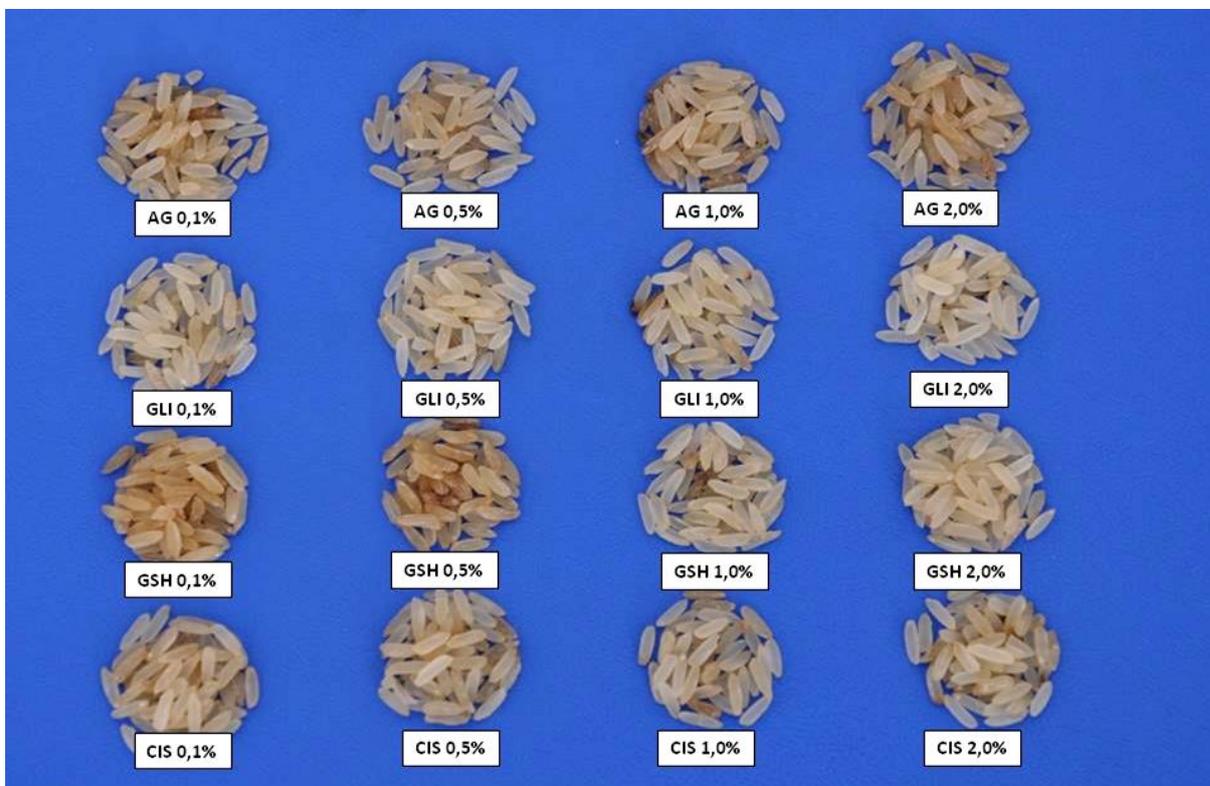


Figura 7 - Grãos de arroz parboilizado tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações

Os grãos tratados com glicina apresentaram visualmente coloração mais clara que os demais tratamentos. Os grãos tratados com glutatona reduzida nas maiores concentrações (1,0 e 2,0%) apresentaram comportamento semelhante aos tratamentos com glicina, proporcionando uma melhoria no aspecto visual dos grãos.

Os tratamentos com ácido gálico resultaram na obtenção de grãos mais escuros. Os grãos tratados com cisteína apresentaram coloração clara, entretanto, foram mais escuros que os tratados com glicina e as concentrações mais elevadas de glutatona reduzida (1,0 e 2,0%).

4.1. Composição proximal

Os teores de umidade, proteínas, lipídeos, minerais e carboidratos estão apresentados na tabela 3.

Os valores de umidade variaram de 11,40% (glutaciona reduzida 1,0%) a 13,72% (ácido gálico 1,0%), sendo que, para o armazenamento de arroz, o teor máximo de umidade recomendado é de 13%, podendo variar de acordo com as condições climáticas e operacionais (BRASIL, 2011).

O teor de proteína bruta foi maior no tratamento com 1,0% de cisteína, e menor no tratamento com 0,5% de glicina, não diferindo significativamente entre os demais tratamentos. Os grãos tratados com cisteína 0,5% e glicina 0,1% apresentaram os maiores teores lipídicos, e quanto ao teor de cinzas, estes foram maiores nas amostras tratadas com ácido gálico 2,0% e glutaciona reduzida 0,5% (tabela 3).

De modo geral, as amostras apresentaram baixo teor de cinzas (menor que 1%), no entanto, o teor de lipídeos foi relativamente alto, estando este acima dos valores encontrados por Paiva (2011) e Stork (2004) para arroz parboilizado polido (sem adição de inibidores).

O percentual de carboidratos variou de 74,29% a 78,23%, sendo maior nos grãos tratados com glicina 0,5% devido ao menor conteúdo de proteínas e lipídeos apresentado por estas amostras (tabela 3).

A variação na composição nutricional dos grãos pode ser atribuída ao tipo de beneficiamento industrial e as diferentes intensidades de polimento aplicadas nas indústrias (PAIVA, 2011, *apud* STORK, 2005). No presente trabalho, as diferenças observadas podem ser atribuídas aos compostos utilizados na etapa de encharcamento, tendo em vista que a intensidade de polimento foi regulada para ser semelhante entre os tratamentos.

Tabela 4 - Composição proximal dos grãos parboilizados sem inibidores (controle) e tratados com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações

Tratamento	Umidade (%)	Proteína bruta (%)	Lipídeos (%)	Minerais (%)	Carboidratos (%)
Controle	13,50 ± 0,95 ^{ab}	8,31 ± 0,15 ^{ab}	1,68 ± 0,16 ^{bc}	0,74 ± 0,01 ^{defg}	75,77
AG 0,1%	12,89 ± 0,16 ^{abc}	8,39 ± 0,23 ^{ab}	1,27 ± 0,20 ^{cdefg}	0,82 ± 0,02 ^{cd}	76,63
AG 0,5%	12,70 ± 0,29 ^{abc}	8,39 ± 0,19 ^{ab}	1,31 ± 0,08 ^{cdefg}	0,86 ± 0,02 ^{bc}	76,74
AG 1,0%	13,72 ± 0,06 ^a	8,47 ± 0,44 ^{ab}	1,48 ± 0,04 ^{bcde}	0,92 ± 0,07 ^{ab}	75,41
AG 2,0%	13,33 ± 0,04 ^{ab}	8,34 ± 0,07 ^{ab}	1,91 ± 0,03 ^b	0,98 ± 0,04 ^a	75,44
GLI 0,1%	12,50 ± 0,06 ^{abc}	8,35 ± 0,16 ^{ab}	2,59 ± 0,03 ^a	0,67 ± 0,01 ^{gh}	75,89
GLI 0,5%	12,31 ± 0,00 ^{abc}	7,89 ± 1,03 ^b	0,90 ± 0,26 ^g	0,67 ± 0,03 ^{gh}	78,23
GLI 1,0%	13,09 ± 0,10 ^{abc}	8,56 ± 0,02 ^{ab}	1,11 ± 0,18 ^{efg}	0,64 ± 0,01 ^h	76,60
GLI 2,0%	11,77 ± 0,11 ^{bc}	7,94 ± 0,88 ^{ab}	1,16 ± 0,06 ^{defg}	0,71 ± 0,01 ^{fgh}	78,42
GSH 0,1%	12,00 ± 0,63 ^{abc}	8,36 ± 0,32 ^{ab}	1,58 ± 0,16 ^{bcd}	0,81 ± 0,01 ^{cde}	77,25
GSH 0,5%	12,11 ± 0,03 ^{abc}	8,33 ± 0,35 ^{ab}	0,96 ± 0,08 ^{fg}	0,97 ± 0,01 ^a	77,63
GSH 1,0%	11,73 ± 0,01 ^{bc}	8,41 ± 0,21 ^{ab}	0,91 ± 0,13 ^g	0,78 ± 0,02 ^{cdef}	78,17
GSH 2,0%	11,40 ± 0,06 ^c	8,66 ± 0,17 ^{ab}	1,11 ± 0,13 ^{efg}	0,81 ± 0,02 ^{cde}	78,02
CIS 0,1%	13,04 ± 0,08 ^{abc}	8,72 ± 0,26 ^{ab}	1,46 ± 0,23 ^{bcde}	0,73 ± 0,03 ^{efgh}	76,05
CIS 0,5%	13,42 ± 0,02 ^{ab}	8,73 ± 0,36 ^{ab}	2,83 ± 0,17 ^a	0,73 ± 0,01 ^{efgh}	74,29
CIS 1,0%	13,10 ± 0,10 ^{abc}	9,10 ± 0,45 ^a	1,40 ± 0,13 ^{cdef}	0,67 ± 0,02 ^{gh}	75,73
CIS 2,0%	12,62 ± 0,13 ^{abc}	8,80 ± 0,13 ^{ab}	1,52 ± 0,11 ^{bcde}	0,73 ± 0,01 ^{efg}	76,33

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

4.2. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos grãos tratados com inibidores de escurecimento estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 5 – Propriedades de pasta de arroz parboilizado sem inibidores (controle) e tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações

Tratamento	Pico de viscosidade (RVU)	Quebra (RVU)	Retrogradação (RVU)	Viscosidade final (RVU)
Controle	12,41 ± 0,47 ^{abc}	3,08 ± 0,35 ^a	14,87 ± 0,53 ^a	24,21 ± 0,65 ^a
AG 0,1%	3,87 ± 0,17 ^g	1,12 ± 0,06 ^e	5,33 ± 0,23 ^h	8,08 ± 0,35 ^g
AG 0,5%	4,95 ± 0,53 ^{fg}	1,37 ± 0,17 ^{cde}	6,91 ± 0,58 ^{efgh}	10,50 ± 0,94 ^{efg}
AG 1,0%	5,62 ± 0,17 ^{fg}	1,66 ± 0,12 ^{bcde}	7,83 ± 0,12 ^{def}	11,79 ± 0,05 ^{def}
AG 2,0%	5,45 ± 0,17 ^{fg}	1,58 ± 0,12 ^{cde}	8,62 ± 0,77 ^{cd}	12,50 ± 1,06 ^{cdef}
GLI 0,1%	6,21 ± 0,05 ^{fg}	1,75 ± 0,11 ^{bcde}	7,41 ± 0,12 ^{defg}	11,87 ± 0,17 ^{def}
GLI 0,5%	6,20 ± 0,17 ^{fg}	1,87 ± 0,17 ^{bcde}	7,87 ± 0,28 ^{def}	12,21 ± 0,29 ^{cdef}
GLI 1,0%	6,79 ± 0,17 ^{ef}	1,87 ± 0,28 ^{bcde}	8,12 ± 0,28 ^{de}	13,04 ± 0,17 ^{cde}
GLI 2,0%	4,62 ± 0,41 ^{fg}	1,41 ± 0,23 ^{cde}	6,16 ± 0,23 ^{gh}	9,37 ± 0,41 ^{fg}
GSH 0,1%	6,50 ± 0,11 ^{fg}	1,29 ± 0,05 ^{de}	7,41 ± 0,47 ^{defg}	12,62 ± 0,53 ^{cdef}
GSH 0,5%	9,37 ± 2,65 ^{de}	1,29 ± 0,05 ^{de}	7,37 ± 0,06 ^{defg}	15,45 ± 2,65 ^{bc}
GSH 1,0%	9,75 ± 0,46 ^{cd}	1,33 ± 0,00 ^{cde}	6,21 ± 0,05 ^{gh}	14,62 ± 0,53 ^{bcd}
GSH 2,0%	10,25 ± 0,35 ^{cd}	1,37 ± 0,06 ^{cde}	6,45 ± 0,53 ^{efgh}	15,33 ± 0,82 ^{bc}
CIS 0,1%	11,67 ± 0,35 ^{bcd}	1,58 ± 0,12 ^{cde}	6,58 ± 0,12 ^{efgh}	16,66 ± 0,58 ^b
CIS 0,5%	14,41 ± 0,82 ^{ab}	2,17 ± 0,35 ^{abcd}	9,91 ± 0,23 ^{bc}	22,17 ± 0,70 ^a
CIS 1,0%	14,66 ± 0,23 ^a	2,29 ± 0,29 ^{abc}	10,04 ± 0,41 ^{bc}	22,41 ± 0,12 ^a
CIS 2,0%	15,04 ± 0,05 ^a	2,65 ± 0,41 ^{ab}	11,37 ± 0,06 ^b	23,79 ± 0,29 ^a

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

A gelatinização das amostras de arroz foi comprovada através do baixo pico de viscosidade obtido em todos os tratamentos (Tabela 3), o que indica uma possível quebra de ligações covalentes da dupla hélice da amilopectina (HU et al., 2017).

A retrogradação variou de 6,21RVU (GSH 1,0%) a 14,87RVU (controle). Os baixos valores de retrogradação encontrados indicam que a amilose foi completamente solubilizada e não foi capaz de retrogradar durante o ciclo de temperatura decrescente. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Himmelsbach et al. (2008), que relataram uma diminuição nas propriedades de pasta do arroz parboilizado, independentemente das temperaturas de encharcamento e autoclavagem. Deste modo, considera-se que o ácido gálico, a glicina, a glutatona reduzida e a cisteína não alteraram o comportamento de parboilização do arroz de grãos longos utilizado no presente estudo.

4.3. Cor dos grãos

O arroz mais branco (Figura 8) foi obtido utilizando glicina em todas as concentrações estudadas, e também pelo uso de glutatona reduzida nas maiores concentrações (1,0 e 2,0%). Em comparação aos demais compostos testados, o ácido gálico e a cisteína não são recomendados como inibidores de escurecimento nos níveis estudados, uma vez que tais compostos não apresentaram a mesma eficiência para retardar as reações de escurecimento, pois os grãos tratados exibiram valores de brancura semelhante aos grãos parboilizados sem adição de inibidores.

A glicina e a glutatona reduzida na concentração mais elevada de 2,0% promoveram um aumento de 35% e 17% no valor da brancura, respectivamente, em comparação com o tratamento de controle (Figura 8). Um efeito semelhante foi encontrado por Vanier et al. (2015) para o arroz parboilizado com adição de bissulfito de sódio nas concentrações de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0%, no qual os autores relatam que mesmo a menor concentração de bissulfito estudada (0,2%) foi capaz de promover um aumento de 21% nos valores de brancura do arroz.

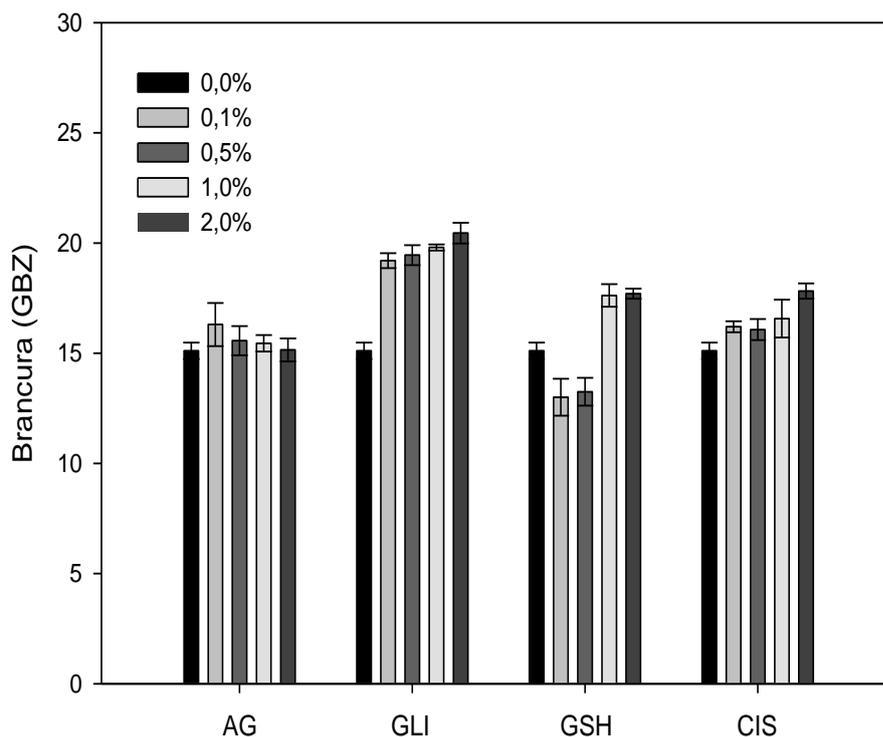


Figura 8 - Brancura de arroz parboilizado polido tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutathiona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações

O perfil colorimétrico dos grãos está apresentado na Tabela 5. Os grãos tratados com glicina, independente da concentração, e com glutathiona reduzida nas maiores concentrações estudadas (1,0 e 2,0%), apresentaram alta luminosidade em relação aos demais tratamentos, estando em acordo com os resultados de brancura (Figura 5). Além disso, observou-se um ligeiro aumento nos valores de luminosidade conforme aumento da concentração de glicina e glutathiona reduzida, o que também foi observado na análise de brancura.

Os valores de a^* variaram de 0,29 a 3,09, mostrando, portanto, tendência à coloração vermelha. A intensidade da cor vermelha foi menor nos tratamentos que apresentaram maior grau de brancura e luminosidade (Tabela 5), o que confirma a eficiência destes tratamentos no retardo das reações de escurecimento e indicando serem estes grãos os mais claros.

Tabela 6 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido tratado com ácido gálico (AG), glicina (GLI), glutatona reduzida (GSH) e cisteína (CIS) em diferentes concentrações

Tratamentos	L	a*	b*
Controle	52,28 ± 2,09 ^{cd}	2,04 ± 0,41 ^b	20,52 ± 1,46 ^e
AG 0,1%	52,78 ± 2,85 ^{bcd}	1,80 ± 0,34 ^{bc}	22,08 ± 0,97 ^{bcde}
AG 0,5%	50,11 ± 2,80 ^d	1,49 ± 0,22 ^{cde}	20,77 ± 1,11 ^{de}
AG 1,0%	52,23 ± 1,67 ^d	1,71 ± 0,36 ^{bcd}	21,05 ± 0,81 ^{cde}
AG 2,0%	51,37 ± 3,04 ^d	1,55 ± 0,20 ^{cde}	21,16 ± 0,95 ^{cde}
GLI 0,1%	56,76 ± 1,91 ^a	0,29 ± 0,10 ^g	21,95 ± 1,08 ^{bcde}
GLI 0,5%	57,58 ± 2,32 ^a	0,29 ± 0,09 ^g	22,34 ± 1,21 ^{bcd}
GLI 1,0%	57,64 ± 2,65 ^a	0,32 ± 0,13 ^g	22,90 ± 1,06 ^{bc}
GLI 2,0%	58,64 ± 2,48 ^a	0,44 ± 0,13 ^{fg}	22,28 ± 1,24 ^{bcd}
GSH 0,1%	50,57 ± 2,37 ^d	3,09 ± 0,25 ^a	24,91 ± 1,32 ^a
GSH 0,5%	51,04 ± 2,54 ^d	3,03 ± 0,29 ^a	25,11 ± 1,04 ^a
GSH 1,0%	56,19 ± 2,77 ^{ab}	0,59 ± 0,15 ^{fg}	22,50 ± 0,80 ^{bc}
GSH 2,0%	59,25 ± 2,23 ^a	0,35 ± 0,19 ^{fg}	23,16 ± 0,48 ^b
CIS 0,1%	56,54 ± 1,89 ^{ab}	1,32 ± 0,33 ^{de}	22,12 ± 0,73 ^{bcde}
CIS 0,5%	56,02 ± 2,58 ^{abc}	1,30 ± 0,34 ^e	22,31 ± 1,46 ^{bcd}
CIS 1,0%	57,07 ± 2,45 ^a	0,73 ± 0,14 ^f	21,63 ± 1,21 ^{bcde}
CIS 2,0%	58,30 ± 2,68 ^a	0,53 ± 0,14 ^{fg}	22,63 ± 1,13 ^{bc}

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

Os valores da coordenada b* variaram de 20,52 a 25,11, onde os grãos tratados com 0,1 e 0,5% de glutatona reduzida apresentaram-se mais amarelos que os demais (tabela 5). Embora a glicina e as maiores concentrações de glutatona reduzida tenham sido eficientes no retardo do escurecimento dos grãos (Figura 5), de modo geral, estes compostos intensificaram a coloração amarelada dos grãos.

Uma vez que a glicina e a glutatona reduzida (GSH) foram as únicas moléculas capazes de promover um aumento no grau de brancura do arroz parboilizado e conferir alta luminosidade aos grãos, apenas as amostras tratadas com estes compostos foram consideradas para as demais avaliações realizadas, as quais serão descritas à seguir.

4.4. Massa molecular e complexação de proteínas

Na Figura 9 estão apresentados os cromatogramas de exclusão por tamanho das proteínas solubilizadas em tampão fosfato de sódio contendo 2,0% de SDS.

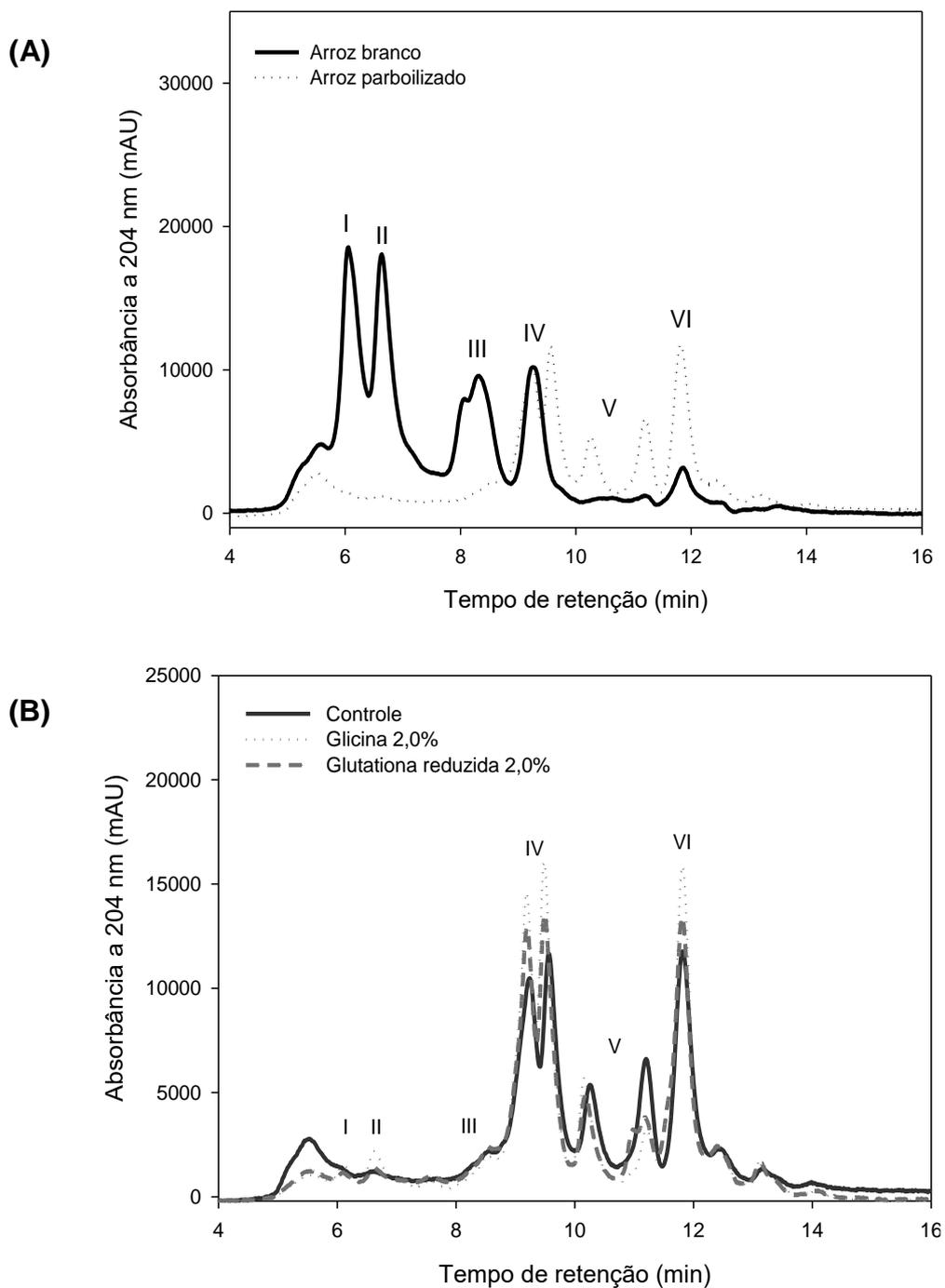


Figura 9 - Perfis de distribuição de peso molecular de proteínas em arroz branco (não parboilizado) e parboilizado (A) e perfil comparativo de extração de proteínas do tratamento controle e dos grãos tratados com glicina e glutathiona reduzida na concentração mais elevada de 2,0% (B)

As frações I e II, que apresentam, respectivamente, peso molecular de aproximadamente 97 e 66 KDa, indicam a região compreendida por dímeros, trímeros e formas mais polimerizadas de proteínas. A fração III, com peso molecular entre 12 e 34 KDa, indica a região do cromatograma compreendida pelos pares das subunidades (α - β) de glutelinas. A fração IV indica a região compreendida pelas subunidades ácida (α) e básica (β) livres de glutelinas de arroz, e as frações V e VI indicam a presença de proteínas de baixo peso molecular, principalmente as albuminas, globulinas e/ou prolaminas.

As frações I, II e III, que apresentam tempo de retenção de 6, 7 e 8 minutos, respectivamente, apresentaram redução da solubilidade em SDS devido ao processo de parboilização (Figura 9A). Por outro lado, este processo aumentou a solubilidade das frações IV, V e VI. O aumento da solubilidade das frações I, II e III ocasionado pela parboilização (Figura 9A) pode ser atribuído à intensificação das interações entre os radicais dos aminoácidos, tais como interações hidrofóbicas, eletrostáticas e pontes de hidrogênio, que dificulta a acessibilidade do solvente desnaturante aos sítios mais protegidos da proteína (SILVA et al., 2017).

O uso de glicina e glutatona reduzida na concentração de 2,0% promoveu aumento na solubilidade em SDS das frações IV e VI em relação ao tratamento controle (Figura 9B). Este aumento observado na fração IV, correspondente às subunidades ácida (α) e básica (β) livres, sugere que os tratamentos com 2,0% de glicina e glutatona reduzida facilitaram a clivagem das ligações dissulfídicas, as quais unem covalentemente estas subunidades de glutelinas do arroz (VAN DER BORGH et al., 2006). Além disso, o aumento da solubilidade das frações IV e VI, observados na Figura 6B, implica na obtenção de uma matriz proteína-amido mais fraca, o que pode diminuir a complexação das proteínas com o amido e assim deixar os grãos mais suscetíveis à quebra nas operações que usam fricção, como descascamento e polimento.

Os Perfis de distribuição de peso molecular de proteínas dos grãos tratados com glicina e glutatona reduzida nas demais concentrações estudadas (0,1, 0,5, e 1,0%) estão apresentados no apêndice A.

4.5. Proteína Solúvel

Os percentuais de proteína solúvel em água variaram de 6,64 a 21,74%, e estão apresentados na Figura 10. O arroz tratado com 2,0% de glutathiona reduzida, além de apresentar aumento na solubilidade em SDS das proteínas (Figura 9B), apresentou aumento de aproximadamente 78% no percentual de proteína solúvel em água em comparação ao tratamento controle, o que pode estar relacionado com a clivagem de ligações dissulfídicas da estrutura da proteína do arroz.

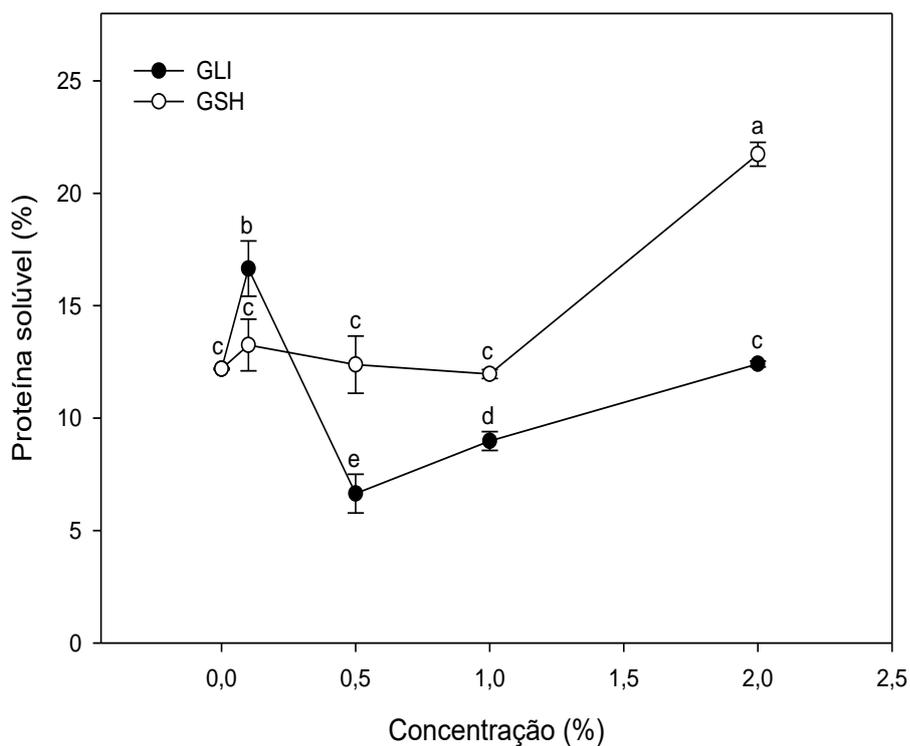


Figura 10 - Proteína solúvel de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutathiona reduzida (GSH)

O uso de glicina na concentração de 0,1% proporcionou aumento de aproximadamente 37% no percentual de proteína solúvel em comparação ao tratamento controle, no entanto, o uso deste composto nas concentrações de 0,5 e 1,0% resultou na redução do percentual de proteína solúvel em 46% e 26%, respectivamente. Os grãos parboilizados sem adição de inibidores e os tratados com glutathiona reduzida nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0%, além dos grãos parboilizados com 2,0% de glicina, apresentaram percentual de proteína solúvel semelhante, não diferindo ($p < 0,05$) entre si.

4.6. Grãos quebrados

Os percentuais de grãos quebrados do arroz tratado com glicina e glutatona reduzida nas diferentes concentrações estão apresentados na Figura 11.

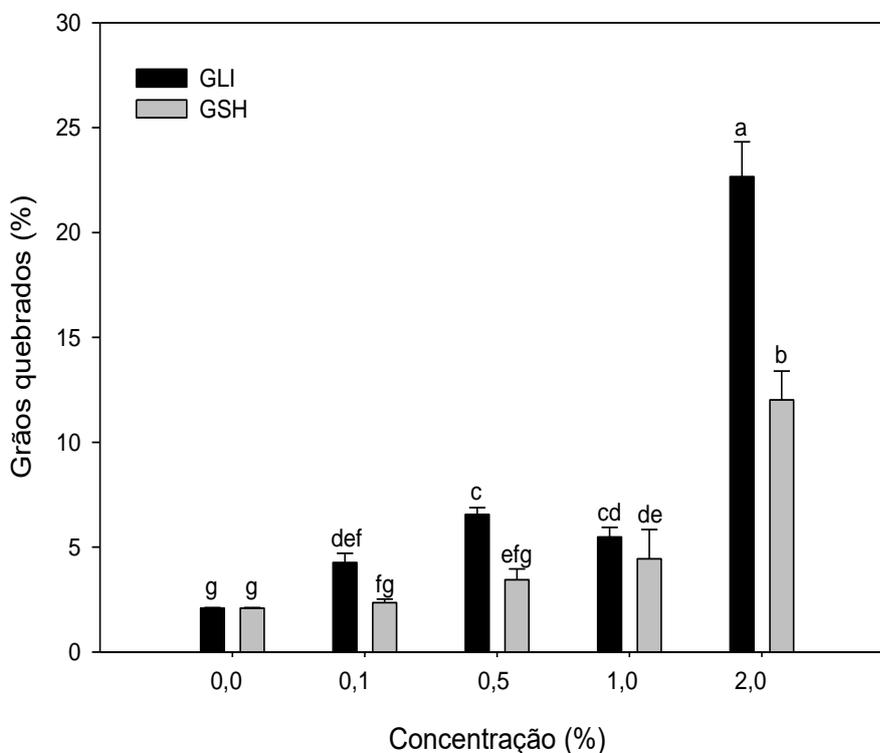


Figura 11 - Percentual de grãos quebrados de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH)

Observou-se que o uso de glicina promoveu um aumento no percentual de grãos quebrados mesmo com a menor concentração (0,1%), comparado ao arroz parboilizado sem adição de inibidores de escurecimento. Entretanto, a utilização de glutatona reduzida promoveu aumento significativo no percentual de grãos quebrados apenas na concentração de 1,0%. Sabe-se que o processo de parboilização do arroz aumenta o rendimento de grãos inteiros, uma vez que uma estrutura dura e resistente é formada após o processo de gelatinização e retrogradação do amido (SITTIPOD e SHI, 2016). De fato, o amido é o principal responsável pelas características de absorção de água e de parboilização do arroz, no entanto, a matriz proteica também pode interferir.

A concentração de 2,0%, tanto de glicina como de glutatona reduzida, promoveu um notável aumento no percentual de grãos quebrados. Os grãos parboilizados nestas condições exibiram os menores teores de umidade (tabela 3),

além de uma maior extratibilidade das subunidades α e β glutelina, bem como proteínas de baixo peso molecular (Figura 9). A maior extratibilidade de proteínas sugere que o arroz tratado com 2,0% de glicina e o arroz tratado com 2,0% de glutatona reduzida apresentam uma matriz proteína-amido mais fraca, o que torna os grãos mais frágeis e com maior tendência a quebra durante a etapa de polimento. Além disso, o teor de umidade reduzido também pode ter contribuído para a maior incidência de grãos quebrados. Devido a alguma razão não identificada, a adição de níveis elevados das moléculas estudadas pode ter clivado ligações dissulfídicas entre as subunidades α e β -glutelina, aumentando a solubilidade da proteína e favorecendo a formação de uma estrutura mais fraca no arroz parboilizado.

4.7. Grãos manchados e danificados

Os percentuais de grãos manchados e danificados estão apresentados na Figura 12.

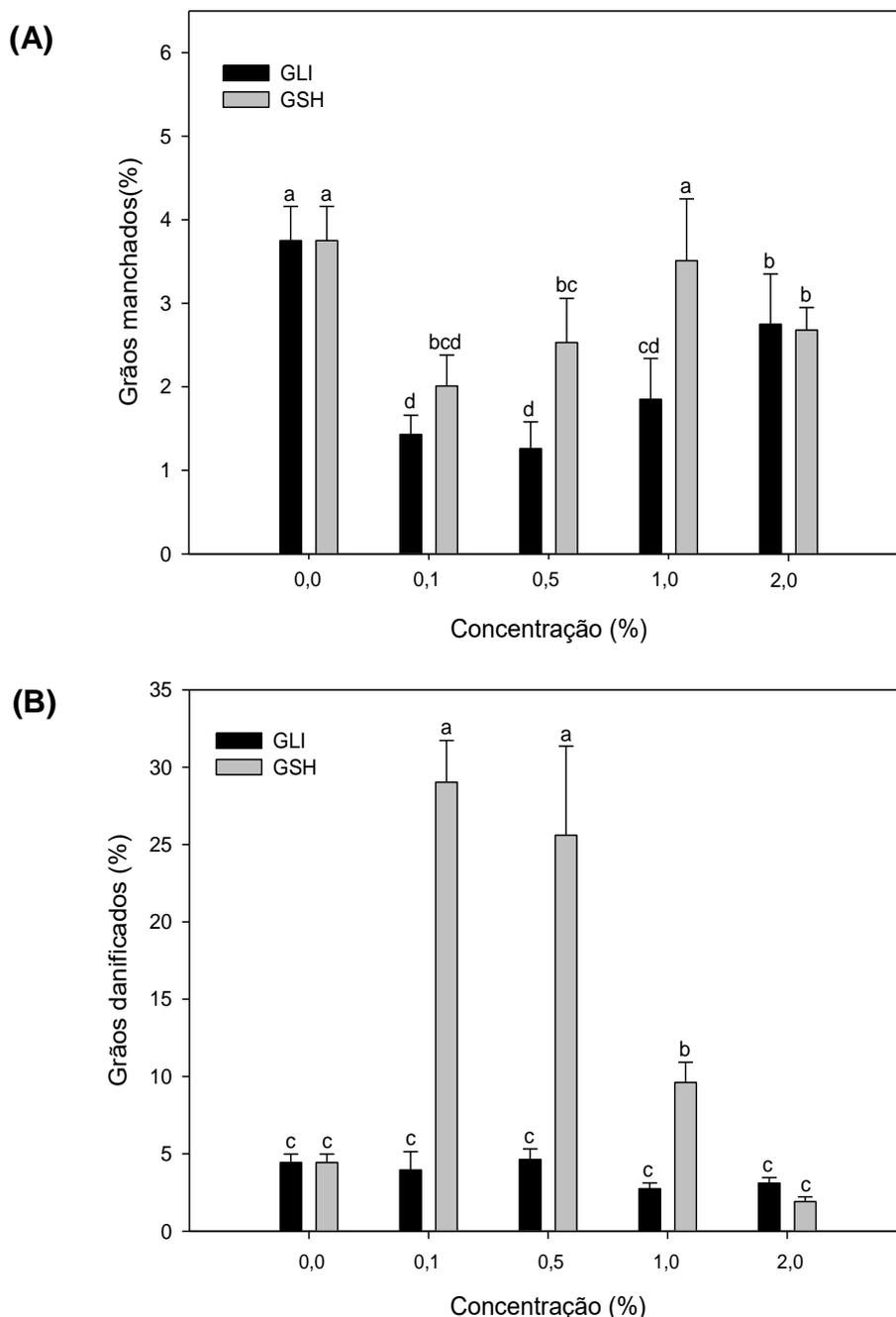


Figura 12 - Percentual de grãos manchados (A) e danificados (B) de arroz parboilizado polido tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH)

A glicina foi mais eficaz na redução de grãos manchados em comparação com a glutatona reduzida (Figura 12A). O arroz tratado com glicina nas concentrações de 0,1% e 0,5% exibiram maior brancura (Figura 8), além de apresentar redução no percentual de grãos manchados em aproximadamente 62% e 66%, respectivamente.

A glutatona reduzida promoveu aumento significativo no percentual de grãos danificados (Figura 12B), com exceção da concentração de 2,0%. Este aumento

sugere que os grãos parboilizados nessas condições apresentaram maior facilidade de hidratação, o que foi verificado também com a redução do tempo de cocção (Figura 13), ocasionando assim demasiado aumento de volume e conseqüente aparecimento de fissuras nos grãos. Por outro lado, os grãos tratados com glicina nas concentrações estudadas não apresentaram diferenças ($p < 0,05$) no percentual de grãos danificados em relação ao tratamento controle.

4.8. Tempo de cocção

Os tempos de cocção dos grãos tratados com glicina e com glutatona reduzida estão apresentados na Figura 13. O arroz tratado com glicina não apresentou alteração no tempo de cocção em comparação com o arroz parboilizado sem adição das moléculas estudadas (Figura 13). Embora tenha sido descrita uma matriz de proteína e amido mais fraca para o arroz tratado com 2,0% de glicina, isto não foi capaz de alterar o comportamento de cocção do arroz.

Em contrapartida, a adição de glutatona reduzida proporcionou uma tendência decrescente no tempo de cocção dos grãos. Alguns agentes mais fortes de desnaturação, como o sulfito, são conhecidos por diminuir o tempo de cozimento do arroz, aumentando a solubilidade das proteínas e enfraquecendo a matriz de proteína-amido do arroz parboilizado (Vanier et al., 2015). De modo semelhante, no presente estudo, esperava-se uma diminuição no tempo de cocção dos grãos em função do tratamento com glicina e glutatona reduzida, uma vez que a extratibilidade de proteínas (Figura 9) e o percentual de grãos quebrados (Figura 11) aumentou.

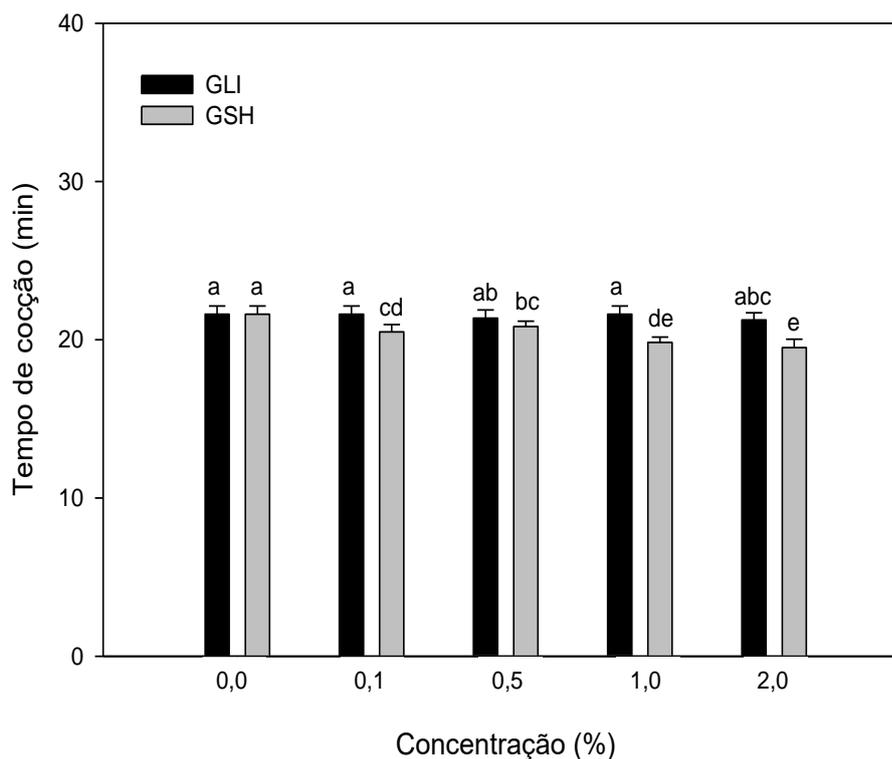


Figura 13 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido em função da concentração de glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH)

Em contrapartida, a adição de glutatona reduzida proporcionou uma tendência decrescente no tempo de cocção dos grãos. Alguns agentes mais fortes de desnaturação, como o sulfito, são conhecidos por diminuir o tempo de cozimento do arroz, aumentando a solubilidade das proteínas e enfraquecendo a matriz de proteína-amido do arroz parboilizado (Vanier et al., 2015). De modo semelhante, no presente estudo, esperava-se uma diminuição no tempo de cocção dos grãos em função do tratamento com glicina e glutatona reduzida, uma vez que a extratibilidade de proteínas (Figura 6) e o percentual de grãos quebrados (Figura 8) aumentou, no entanto, essa diminuição não ocorreu.

4.9. Perfil textuométrico

Na tabela 6 está apresentado o perfil textuométrico do arroz cozido, após parboilização com glicina e com glutatona reduzida em diferentes concentrações.

Tabela 7 - Perfil texturométrico de arroz parboilizado não tratado (controle) e tratado com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH) em diferentes concentrações

Tratamento	Dureza (N)	Mastigabilidade (N.s ⁻¹)	Gomosidade (N)	Elasticidade (mm)	Adesividade (N.s ⁻¹)
Controle	69,74 ± 4,74 ^a	11,54 ± 2,01 ^a	25,01 ± 2,63 ^a	0,46 ± 0,05 ^{ab}	-0,11 ± 0,03 ^a
GLI 0,1%	58,48 ± 4,14 ^{bcd}	7,52 ± 1,50 ^{bc}	17,82 ± 2,61 ^{bcd}	0,43 ± 0,05 ^b	-0,69 ± 0,22 ^d
GLI 0,5%	63,52 ± 5,44 ^{ab}	9,28 ± 2,31 ^{abc}	21,55 ± 2,79 ^{bc}	0,43 ± 0,06 ^b	-0,38 ± 0,15 ^c
GLI 1,0%	51,71 ± 5,56 ^{de}	6,45 ± 1,37 ^c	15,88 ± 2,58 ^{cd}	0,40 ± 0,03 ^b	-0,31 ± 0,11 ^{bc}
GLI 2,0%	52,93 ± 3,82 ^{de}	9,08 ± 2,09 ^{abc}	16,13 ± 2,07 ^{cd}	0,56 ± 0,10 ^a	-0,13 ± 0,04 ^{ab}
GSH 0,1%	61,02 ± 7,19 ^{bc}	10,95 ± 3,157 ^a	20,30 ± 5,82 ^{bc}	0,47 ± 0,15 ^{ab}	-0,16 ± 0,07 ^{ab}
GSH 0,5%	57,22 ± 6,68 ^{bcd}	9,55 ± 2,85 ^{ab}	18,94 ± 3,81 ^{bcd}	0,50 ± 0,06 ^{ab}	-0,11 ± 0,06 ^a
GSH 1,0%	54,75 ± 4,31 ^{cde}	7,56 ± 1,04 ^{bc}	17,26 ± 2,22 ^{bcd}	0,44 ± 0,02 ^b	-0,26 ± 0,20 ^{abc}
GSH 2,0%	50,27 ± 3,72 ^e	6,86 ± 1,05 ^{bc}	15,24 ± 1,96 ^d	0,45 ± 0,03 ^b	-0,22 ± 0,13 ^{abc}

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

A dureza dos grãos variou de 50,27 a 69,74N, e observando a tabela 6, nota-se que a parboilização com glicina e glutatona reduzida diminuiu a dureza dos grãos, com exceção do tratamento com 0,5% de glicina. Esta redução observada na dureza, proveniente do uso de inibidores, pode estar relacionada com o aumento da extratibilidade das proteínas (Figura 9) e o enfraquecimento da matriz proteica, assim facilitando a absorção de água pelos grânulos de amido, que por sua vez, aumentam de volume, e a partir desta expansão obtém-se grãos mais macios. Comportamento semelhante foi encontrado por Goebel (2015) ao analisar a dureza de grãos de arroz parboilizados com ácido tartárico nas concentrações de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0%, ácido cítrico na concentração de 1,0% e ácido láctico nas concentrações de 0,6, 0,8 e 1,0%.

O parâmetro mastigabilidade diminuiu ($p < 0,05$) nos grãos tratados com 0,1 e 0,5% de glicina e 1,0 e 2,0% de glutatona reduzida. Além disso, a glicina e a glutatona reduzida em todas as concentrações estudadas promoveram redução significativa da gomosidade dos grãos, reduzindo em até 39% este parâmetro.

A elasticidade variou entre 0,40 e 0,56mm (Tabela 6), sendo maior nos tratamentos controle, glicina 2,0% e glutatona reduzida 0,1 e 0,5%. Os demais tratamentos apresentaram valores de elasticidade semelhantes aos encontrados por Paraginski et al. (2014) para arroz parboilizado sem adição de compostos inibidores, mas submetido à diferentes temperaturas de condicionamento antes do processo de parboilização.

Os grãos tratados com glicina nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0% apresentaram redução de 0,58, 0,27 e 0,20 N.s⁻¹, respectivamente, nos valores de adesividade em relação ao tratamento controle (Tabela 6). A redução observada neste parâmetro é uma característica desejada pelos consumidores de arroz parboilizado, que preferem um arroz mais solto e menos pegajoso (PARAGINSKI, 2014).

De modo geral, o arroz tratado com inibidores de escurecimento apresentou características de textura desejáveis pelos consumidores, uma vez que houve redução da dureza dos grãos, sendo este parâmetro importante sensorialmente para a qualidade dos grãos cozidos.

4.10. Teor de lisina livre e mono e dissacarídeos

A Tabela 7 apresenta os teores de glicose, frutose, sacarose e lisina livre.

Tabela 8 – Teor de glicose, frutose, sacarose e lisina livre em arroz parboilizado não tratado (controle) e tratados com glicina (GLI) e glutatona reduzida (GSH) em diferentes concentrações

Tratamento	Glicose (ppm)	Frutose (ppm)	Sacarose (ppm)	Lisina livre (ppm)
Controle	0,83±0,00 ^{de}	0,17±0,00 ^a	0,83±0,23 ^a	1,64±0,06 ^{bc}
GLI 0,1%	1,25±0,12 ^{abc}	0,17±0,00 ^a	1,08±0,12 ^a	2,04±0,18 ^{ab}
GLI 0,5%	1,57±0,12 ^a	0,17±0,00 ^a	0,91±0,12 ^a	2,08±0,04 ^{ab}
GLI 1,0%	1,08±0,12 ^{bcd}	0,17±0,00 ^a	0,75±0,12 ^a	2,27±0,07 ^a
GLI 2,0%	0,58±0,11 ^e	0,17±0,00 ^a	0,66±0,23 ^a	2,48±0,14 ^a
GSH 0,1%	1,16±0,00 ^{bcd}	0,17±0,00 ^a	0,50±0,00 ^a	1,40±0,03 ^c
GSH 0,5%	1,41±0,12 ^{ab}	0,17±0,00 ^a	0,58±0,11 ^a	1,68±0,02 ^{bc}
GSH 1,0%	1,33±0,00 ^{ab}	0,17±0,00 ^a	0,66±0,00 ^a	2,02±0,22 ^{ab}
GSH 2,0%	0,91±0,11 ^{cde}	0,17±0,00 ^a	0,66±0,01 ^a	1,96±0,25 ^{ab}

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

De acordo com Lamberts et al. (2008), as alterações no teor de glicose em função do parboilização podem ser decorrente da reação de Maillard (1); reações de isomerização de glicose-frutose (2); reações de degradação durante o aquecimento (3); e / ou degradação térmica do amido (4).

Os grãos tratados com glicina e glutatona reduzida mostraram aumento do teor de glicose, com exceção da concentração de 2,0%. Teores mais elevados de glicose podem estar associados à prevenção da reação de Maillard e a maior solubilidade das proteínas (Figura 9). As proteínas mais extraíveis indicam uma interação proteína-amido mais fraca, deixando o amido mais exposto e suscetível à degradação térmica e enzimática, o que favorece o aumento do teor de glicose. Por outro lado, os níveis de frutose e sacarose não foram afetados pelo uso de glicina e glutatona reduzida nas concentrações estudadas.

Os grãos tratados com glicina, independentemente da concentração, e os grãos tratados com 1,0% e 2,0% de glutatona reduzida apresentaram um aumento significativo nos níveis de lisina livre, em comparação com o tratamento controle. Lamberts et al. (2008) relataram que aumentos no teor de lisina livre podem ocorrer no arroz parboilizado devido à atividade proteolítica durante o encharcamento. Durante a reação de Maillard, podem se formar complexos glicina-glicose e / ou

lisina-glicose. Quando a glicina foi adicionada na etapa de encharcamento, a formação de complexos de glicina-glicose pode ter sido favorecida. Este fator associado com a atividade proteolítica foi responsável pelo aumento do teor de lisina livre do arroz tratado com glicina.

No caso de arroz tratado com 1,0% e 2,0% de glutatona reduzida, os teores de lisina livres mais elevados podem ser o resultado de uma matriz de proteína-amido mais fraca que favoreceu o ataque proteolítico durante a etapa de encharcamento do processo de parboilização. As concentrações mais baixas de glutatona reduzida não foram capazes de aumentar a brancura do arroz, como visto na Figura 8, e apresentaram níveis de lisina livres similares ao do arroz parboilizado sem adição de moléculas.

4.13. Teor de hidroximetil furfural livre (HMF)

Os teores de HMF dos grãos tratados com glicina e glutatona reduzida estão apresentados na Figura 14.

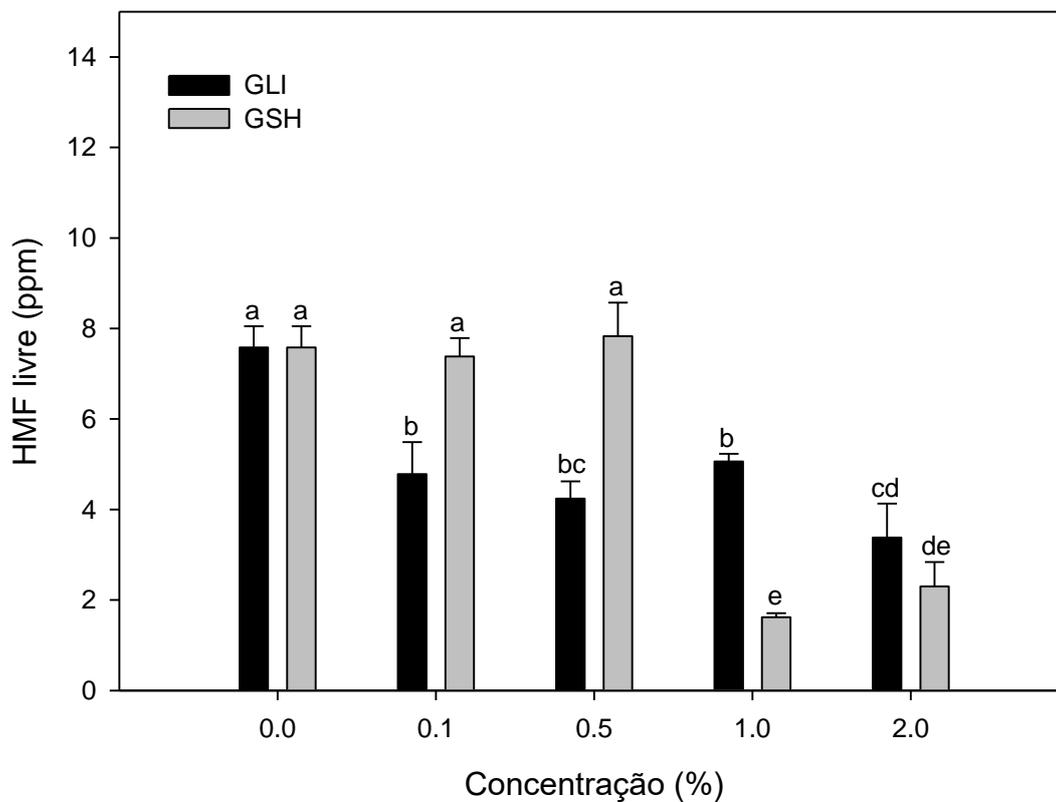


Figura 14 - Teores de hidroximetil furfurall livre (HMF) em arroz parboilizado em função da concentração de glicina (GLI) e de glutathiona reduzida (GSH)

O HMF é conhecido como um produto avançado da reação de Maillard. De um modo geral, as condições de parboilização branda a intermediária favorecem a formação de furosina, que é um precursor de Maillard formado nas fases iniciais da reação pela complexação de glicose com lisina (Giannetti et al., 2014) e a formação de produtos avançados da reação de Maillard, tais como HMF (Lamberts et al., 2008).

Os teores semelhantes de HMF livre determinados no arroz tratado com glutathiona reduzida (0,1% e 0,5%) em comparação com o controle é um indicativo de que foram formados produtos avançados de Maillard, promovendo o escurecimento do arroz (Figura 8). Quando as concentrações de glutathiona reduzida foram aumentadas para 1,0% e 2,0%, os níveis de HMF foram notoriamente reduzidos. A utilização de glicina a 2,0% reduziu em 55% a formação de HMF em arroz parboilizado (Figura 14).

5. CONCLUSÕES

O ácido gálico e a cisteína, nas concentrações estudadas, não foram eficazes na prevenção do escurecimento do arroz durante o processo de parboilização.

A glicina, mesmo na concentração mais baixa de 0,1%, e a glutatona reduzida a 1,0% e 2,0% foram capazes de prevenir a ocorrência da reação de Maillard, o que foi evidenciado pelos maiores valores de brancura e luminosidade, além do baixo teor de HMF livre em comparação ao arroz parboilizado sem adição de moléculas.

Tanto a glicina como a glutatona reduzida promoveram redução da dureza dos grãos cozidos, sendo que o uso destas moléculas na concentração mais elevada de 2,0% favoreceu a extratibilidade das proteínas, o que é um indicativo de uma matriz proteína-amido mais fraca.

O uso de glicina e glutatona reduzida a 2,0% aumentou os percentuais de proteína solúvel e de grãos quebrados para níveis altos. Esta concentração pode não ser considerada em estudos futuros, tendo em vista que os grãos quebrados afetam negativamente a aceitabilidade dos consumidores de arroz.

A avaliação sensorial do arroz tratado com glicina pode ser realizada em estudos futuros, sendo que outras fontes de agentes anti escurecimento podem ser testadas a fim de obter um arroz de alta qualidade, considerando os requisitos tecnológicos, nutricionais e de segurança alimentar.

6. REFERÊNCIAS

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: American Association of Cereal Chemists Inc, 2000.

ALI, S.Z.; BHATTACHARYA, K.R. Changes in sugars and amino acids during parboiling of rice. **Journal of Food Biochemistry**, v. 4, p. 169–179, 1980.

ALIAGA, M. E., LÓPEZ-ALARCÓN, C., BRIDIA, R., SPEISKY, H. Redox-implications associated with the formation of complexes between copper ions and reduced or oxidized glutathione. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 154, p. 78–88.

AMATO, Gilberto Wageck; PINKOSKI, Pascual. Isoldi; OLIVERAS, Lina Yamachita; PFINGSTAG, Angela Rita; GUNDANI, Alexandre. **Cor na parboilização do arroz**. Porto Alegre: CIENTEC, 1990. 39 p. (Boletim Técnico, 19).

AMATO, Gilberto Wageck; CARVALHO, José Luiz Viana; SILVEIRA FILHO, Sisino. **Arroz parboilizado: tecnologia limpa, produto nobre**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2002. 240p.

AMATO, Gilberto Wageck; ELIAS, Moacir Cardoso. **Parboilização do arroz**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2005. 160p.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. 18 ed. Washington DC US, 2006.

ARENA, S.; RENZONE, G.; D'AMBROSIO, C.; SALZANO, A. M.; SCALONI, A. Dairy products and the Maillard reaction: A promising future for extensive food characterization by integrated proteomics studies. **Food Chemistry**, v. 219, p. 477–489, 2017.

BHAT, F. M.; RIAR, C. S. Effect of amylose, particle size & morphology on the functionality of starches of traditional rice cultivars. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 637–644, 2016.

BHATTACHARYA, K.R.; RAO, P.V.S. Effect of processing conditions on quality of parboiled rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 14, p. 476–479, 1966.

BHATTACHARYA, S. Kinetics on colour changes in rice due to parboiling. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 99–106, 1996.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mapa/ACS, 2009a. 399p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 6**. Diário Oficial da União, Seção 1, Página 3, 2009b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 29**. Diário Oficial da União, Seção 1, 2011.

BIENVENIDO, Juliano. **Rice in human nutrition**. FAO - Food and Nutrition Series. Nº26. Roma, 1993. 162 p.

BUGGENHOUT, J.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. Impact of processing conditions on the extractability and molecular weight distribution of proteins in parboiled brown rice. **Journal of Cereal Science**, v. 58, p. 8–14, 2013.

CANTÍN, C.; PALOU, L.; BREMER, V.; MICHAILIDES, T. J.; CRISOSTO, C. H. Evaluation of the use of sulfur dioxide to reduce postharvest losses on dark and green figs. **Postharvest Biology and Technology**, v. 59, p. 150–158, 2011.

CARVALHO, J. L. V.; AMATO, G. W.; MAZZARI, M. R.; GERMANI, R. Retenção de vitaminas B1 e B2 em arroz parboilizado processado em autoclave e em estufa no Brasil. **Lavoura Arrozeira**, v. 45, n. 403, p.12–14, 1992.

CHENG, J.; CHEN, X.; ZHAO, S.; ZHANG, Y. Antioxidant-capacity-based models for the prediction of acrylamide reduction by flavonoids. **Food Chemistry**, v. 168, p. 90–99, 2015.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Grãos**. V.2 - SAFRA 2015/16 - N. 12 - Décimo Segundo levantamento (Setembro 2016). Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_09_09_15_18_32_boletim_12_setembro.pdf> Acesso em 21 de novembro de 2016.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. **A cultura do arroz**. Brasília: Conab, 2015. 180 p.

DEMONT, M.; ZOSSOU, E.; RUTSAERT, P.; NDOUR, M.; MELE, P. V.; VERBEKE, W. Consumer valuation of improved rice parboiling techniques in Benin. **Food Quality and Preference**, v. 23, p. 63–70, 2012.

DUDLEY, E. D.; HOTCHKISS, J. H. Cysteine as an inhibitor of polyphenol oxidase. **Journal of Food Biochemistry**, v. 13, p. 65–75, 1989.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L.; SINGH, V. Changes in the properties of rice varieties with different amylose content on dry heat parboiling. **Journal of Cereal Science**, v. 65, p. 227–235, 2015.

EISSA, H. A.; FADEL, H. H. M.; IBRAHIM, G. E.; HASSAN, I. M.; ELRASHID, A. A. Thiol containing compounds as controlling agents of enzymatic browning in some apple products. **Food Research International**, v. 39, p. 855–863, 2006.

ELIAS, Moacir Cardoso. **Efeitos da espera para secagem e do tempo de armazenamento na qualidade das sementes e grãos do arroz irrigado**. 1998. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Sementes) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1998.

ELIAS, Moacir Cardoso; OLIVEIRA, Maurício de; VANIER, Nathan Levien. **Qualidade de arroz na pós-colheita e na agroindústria: análise, conservação e tipificação**. Pelotas: Santa Cruz, 2015. 221 p.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. Disponível em : <http://www.epagri.sc.gov.br/?page_id=1909>. Acesso em: 06 dez. 2016.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/beta/en/#data/QC>>. Acesso em: 04 nov. 2016.

FERNANDEZ-ARTIGAS, P.; GARCIA-VILLANOVA, B.; GUERRA-HERNANDEZ, E. Blockage of available lysine at different stages of infant cereal production. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 851–854, 1999.

FINOT, P-A. Historical Perspective of the Maillard Reaction in Food Science. **Annals New York Academy of Sciences**, v. 1043, p. 1–8, 2005.

GUERRA-HERNANDE, E.; CORZOT, N.; GARCIA-VILLANOVA, B. Maillard reaction evaluation by furosine determination during infant cereal processing. **Journal of Cereal Science**, v. 29, p. 171–176, 1999.

GIANNETTI, V.; MARIANI, M. B.; MANNINO, P.; TESTANI, E. Furosine and flavour compounds in durum wheat pasta produced under different manufacturing conditions: Multivariate chemometric characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, p. 15–20, 2014.

GÖEBEL, Jorge Tiago Schwanz. **Efeitos de reguladores de pH da água de encharcamento na parboilização sobre propriedades tecnológicas dos grãos de arroz**. 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

HIMMELSBACH, D. S.; MANFUL, J. T.; COKER, R. D. Changes in Rice with Variable Temperature Parboiling: Thermal and Spectroscopic Assessment. **Cereal Chemistry**, v. 85, p. 384–390, 2008.

HU, Z.; TANG, X.; LIU, J.; ZHU, Z.; SHAO, Y. Effect of parboiling on phytochemical content, antioxidant activity and physicochemical properties of germinated red rice. **Food Chemistry**, v. 214, p. 285–292, 2017.

ISHII, K.; FURUICHI, T.; FUJIYAMA, A.; WATANABE, S. Logistics cost analysis of rice straw pellets for feasible production capacity and spatial scale in heat utilization systems: A case study in Nanporo town, Hokkaido, Japan. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 155–166, 2016.

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.

JIANG, Y.; FU, J. Inhibition of polyphenol oxidase and the browning control of litchi fruit by glutathione and citric acid. **Food Chemistry**, v. 62, p. 49–52, 1998.

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.

KWAK, E-J.; LIM, S-I. The effect of sugar, amino acid, metal ion, and NaCl on model Maillard reaction under pH control. **Amino Acids**, v. 27, p. 85–90, 2004.

KORRES, N. E.; NORSWORTHY, J. K.; BURGOS, N. R.; OOSTERHUIS, D. M. Temperature and drought impacts on rice production: An agronomic perspective regarding short- and long-term adaptation measures. **Water Resources and Rural Development**, v. 9, p. 12–27, 2016.

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, p. 9924–9929, 2006a.

LAMBERTS, L.; DE BIE, E.; DERYCKE, V.; VERAVERBEKE, W. S.; DE MAN, W.; DELCOUR, J. A. Effect of Processing Conditions on Color Change of Brown and Milled Parboiled Rice. **Cereal Chemistry**, v. 83, p. 80–85, 2006b.

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.

LANDL, A.; ABADIAS, M.; SÁRRAGA, C.; VIÑAS, I.; PICOUET, P. A. Effect of high pressure processing on the quality of acidified Granny Smith apple purée product. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 557–564, 2010.

LEETHANAPANICH, K.; MAUROMOUSTAKOS, A.; WANG, Y-J. Impacts of parboiling conditions on quality characteristics of parboiled commingled rice. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 283–289, 2016.

LIANG, J.; LI, Z.; TSUJI, K.; NAKANO, K.; NOUT, M. J. R.; HAMER, R. J. Milling characteristics and distribution of phytic acid and zinc in long-, medium- and short-grain rice. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 83–91, 2008.

LIEN, K-W.; HSIEH, P. H.; HUANG, H-Y.; WU, C-H.; NI, S-P.; LING, M-P. Food safety risk assessment for estimating dietary intake of sulfites in the Taiwanese population. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 544–551, 2016.

LIU, K.; MCWATTERS, K. H.; PHILLIPS, R. D. Protein insolubilization and termal destabilization during storage as related to hard-to-cook defect in cowpeas. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 40, p. 2483-2487, 1992.

LIU, K.; CAO, X.; BAI, Q.; WEN, H.; GU, Z. Relationships between physical properties of brown rice and degree of milling and loss of selenium. **Journal of Food Engineering**, v. 94, p. 69–74, 2009.

LOCAS, C. P.; YAYLAYAN, V. A. Isotope labeling studies on the formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 6717–6723, 2008.

MOHAPATRA, D.; BAL, S. Cooking quality and instrumental textural attributes of cooked rice for different milling fractions. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 253–259, 2006.

MOLNAR-PERLR, I.; FRIEDMAN, M. Inhibition of browning by sulfur amino acids. 3. Apples and Potatoes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, 1852–1656, 1990.

MONKS, J. F.; VANIER, N. L.; CASARIL, J.; BERTO, R. M.; OLIVEIRA, M.; GOMES, C. B.; CARVALHO, M. P.; 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.

MORALES, F.-J.; ROMERO, C.; JIMENEZ-PEREZ, S. Evaluation of heat-induced changes in Spanish commercial milk: hydroxymethylfurfural and available lysine content. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 31, p. 411–418, 1996.

MORALES, F. J.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. A Study on Advanced Maillard Reaction in Heated Casein/Sugar Solutions: Fluorescence Accumulation. **International Dairy Journal**, v. 7, p. 675–683, 1997.

MORALES, G.; JIMENEZ, M.; GARCIA, O.; MENDOZA, M. R.; BERISTAIN, B.R. Effect of natural extracts on the formation of acrylamide in fried potatoes. **LWT – Food Science and Technology**, v. 58, p. 587–593, 2014.

MEULLENET, J. F. C.; CARPENTER, J. A.; LYON, B. G.; LYON, C. E. Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and its relationship to sensory evaluation of texture. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 101–118, 1997.

NIMBALKAR, M. S.; PAI, S. R.; PAWAR, N. V.; OULKAR, D.; DIXIT, G. B. Free amino acid profiling in grain Amaranth using LC–MS/MS. **Food Chemistry**, v. 134, p. 2565–2569, 2012.

ÖZOGLU, H.; BAYINDIRLI, A. Inhibition of enzymic browning in cloudy apple juice with selected antibrowning agents. **Food Control**, v. 13, p. 213–221, 2002.

PAIVA, F. F.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. J.; PAN, J.; VILLANOVA, F. A.; TAKEOKA, G.; ELIAS, M.C. Physicochemical and nutritional properties of pigmented rice subjected to different degrees of milling. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 35, p. 10–17, 2014.

PAIVA, F. F.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. J.; PINTO, V. Z.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; PAN, J.; ELIAS, M. C. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. **Food Chemistry**, v. 191, p. 105–112, 2016.

PAIVA, Flávia Fernandes. **Efeitos da pressão e do tempo de autoclavagem na parboilização sobre a qualidade dos grãos e a fração lipídica do arroz**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.

PARAGINSKI, R. T.; ZIEGLER, V.; TALHAMENTO, A.; ELIAS, M. C. Propriedades tecnológicas e de cocção em grãos de arroz condicionados em diferentes temperaturas antes da parboilização. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 17, p. 146–153, 2014.

PARK, J. K.; KIM, S. S.; KIM, K. O. Effects of milling ratio on sensory properties of cooked rice and on physicochemical properties of milled and cooked rice. **Cereal Chemistry**, v.78, p.151–156, 2001.

PESEK, J. J.; MATYSKA, M. T.; FISCHER, S. M.; SANA, T. R. Analysis of hydrophilic metabolites by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry using a silica hydride-based stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 1204, p. 48–55, 2008.

RAMÍREZ-JIMÉNEZ, A.; GARCIA-VILLANOVA, B.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E. Hydroxymethylfurfural and methylfurfural content of selected bakery products. **Food Research International**, v. 33, p. 833–838, 2000.

RANNOU, C.; LAROQUE, D.; RENAULT, E.; PROST, C.; SÉROT, T. Mitigation strategies of acrylamide, furans, heterocyclic amines and browning during the Maillard reaction in foods. **Food Research International**, v. 90, p. 154–176, 2016.

RUFIAN-HENARES J. A.; GARCIA-VILLANOVA, B.; GUERRA-HERNANDEZ, E. Determination of furfural compounds in enteral formula. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 24, p. 3049–3061, 2001.

SARANGAPANI, C.; THIRUMDAS, R., DEVI, Y.; TRIMUKHE, A.; DESHMUKH, R. R.; ANNAPURE, U. S. Effect of low-pressure plasma on physicochemical and functional properties of parboiled rice flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 482–489, 2016.

SELLAPAN, K.; DATTA, K.; PARKHI, V.; 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.

SHIBAO, Juliana. **Avaliação do teor de produtos da reação de Maillard (PRM) em cereais matinais e café**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Saúde Pública da USP, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVA, W. M. F.; BIDUSKI, B.; LIMA, K. O.; PINTO, V. Z.; HOFFMANN, J. F.; VANIER, N. L.; DIAS, A. R. G. Starch digestibility and molecular weight distribution of proteins in rice grains subjected to heat-moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 219, p. 260–267, 2017.

SILVÁN, J. M.; ASSAR, S. H.; SREY, C., M.; CASTILLO, D.; AMES, J. M. Control of the Maillard reaction by ferulic acid. **Food Chemistry**, v. 128, p. 208–213, 2011.

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

SITTIPOD, S.; YONG-CHENG SHI, Y-C. Changes of starch during parboiling of rice kernels. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 238–244, 2016.

STORCK, C. R. **Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos**. 2004. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2004.

STORCK, C. R.; SILVA, L. P.; COMARELLA, C. G. Process influence on nutritional composition of rice grains. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v.16, p. 259–264, 2005.

VAN BOEKEL, M. A. J. S. Kinetic aspects of the Maillard reaction: a critical review. **Nahrung/Food**, v. 45, p. 150–159, 2001.

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

VANIER, N. L.; PARAGINSKI, R. T.; BERRIOS, J. J.; OLIVEIRA, L. C.; ELIAS, M. C. Thiamine content and technological quality properties of parboiled rice treated with sodium bisulfite: Benefits and food safety risk. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 98–103, 2015.

XIAOLI, X.; LIYI, Y.; SHUANG, H.; WEI, L.; YI, S.; HAO, M.; JUSONG, Z.; XIAOXIONG, Z. Determination of oligosaccharide contents in 19 cultivars of chickpea (*Cicer arietinum* L.) seeds by high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 111, p. 215–219, 2008.

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

WU, S. Glutathione suppresses the enzymatic and non-enzymatic browning in grape juice. **Food Chemistry**, v. 160, p. 8–10, 2014.

ZHANG, J. B.; ZHANG, H.; WANG, H. L.; ZHANG, J. Y.; LUO, P. J.; ZHU, L.; WANG, Z. T. Risk Analysis of Sulfites Used as Food Additives in China. **Biomedical and Environmental Sciences**, v.27, p.147-154, 2014.

ZHU, D.; ZHANG, H.; GUO, B.; XU, K.; DAI, Q.; WEI, C.; ZHOU, G.; HUO, Z. Effects of nitrogen level on structure and physicochemical properties of rice starch. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 525–532, 2017.

Apêndices

Apêndice A – Solubilidade proteica

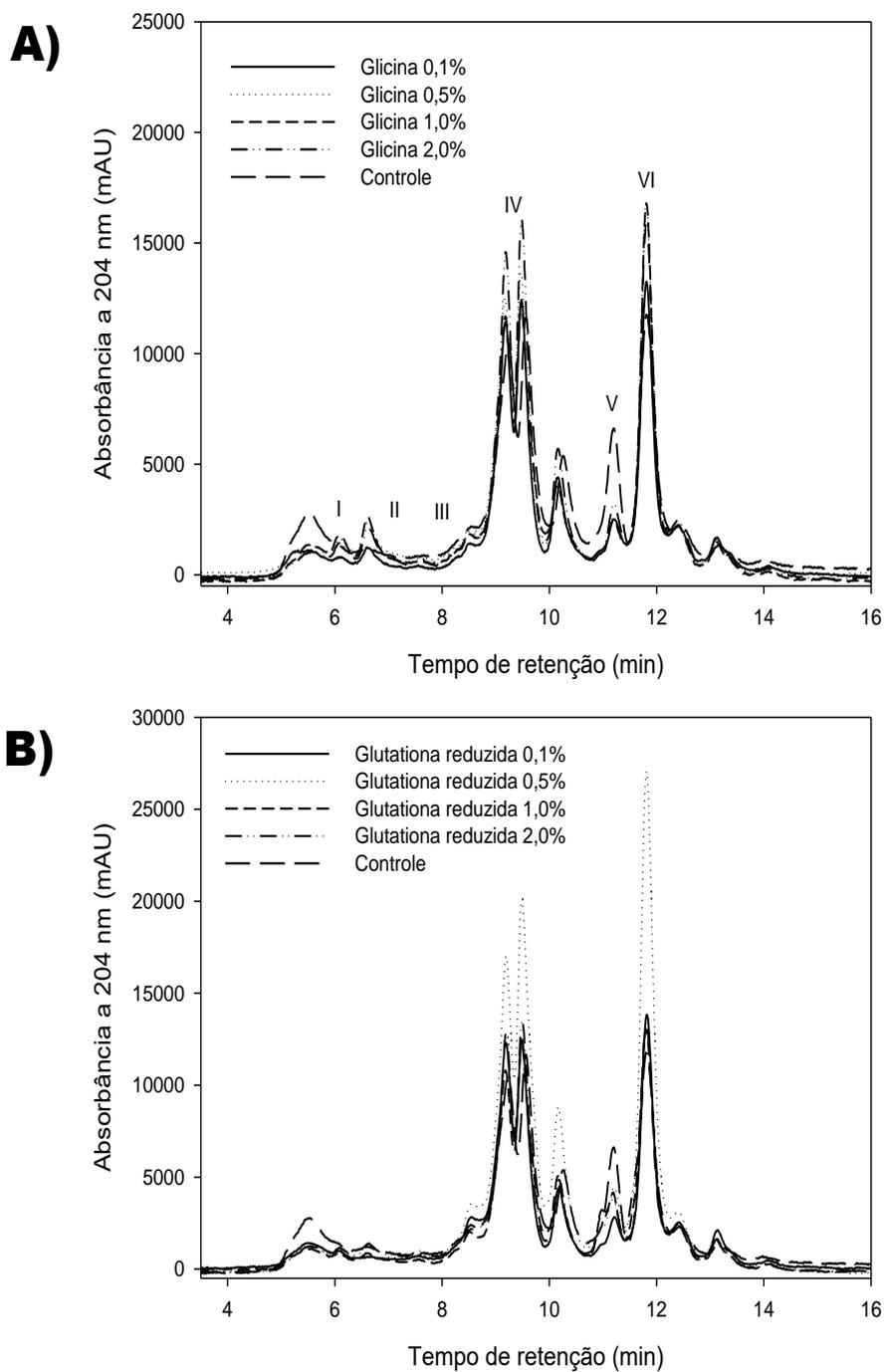


Figura 1 - Perfil comparativo de extração de proteínas do tratamento controle e dos grãos tratados com glicina (A) e glutatona reduzida (B) em diferentes concentrações