

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



Dissertação

**Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no
processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três
genótipos**

Eliane Lemke Figueiredo

Bacharel em Química de Alimentos

Pelotas, 2021

Eliane Lemke Figueiredo

Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três genótipos

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

Orientador: Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Coorientadora: Dr. Shanise Lisie Mello El Halal

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

F476 Figueiredo, Eliane Lemke

Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três genótipos / Eliane Lemke Figueiredo ; Nathan Levien Vanier, orientador ; Shanise Lisie Mello El Halal, coorientadora. — Pelotas, 2021.

95 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. *Oryza sativa* L. 2. Cor. 3. Escurecimento não enzimático. 4. Glutamato de sódio. 5. Propriedades tecnológicas. I. Vanier, Nathan Levien, orient. II. Halal, Shanise Lisie Mello El, coorient. III. Título.

CDD : 631.521

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Eliane Lemke Figueiredo

Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três genótipos

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 23/07/2021

Banca examinadora:

Prof. Dr. Nathan Levien Vanier (Orientador)
Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Dra. Franciene Almeida Villanova
Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Doutor em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas.

Dra. Priscila Zaczuk Bassinello
Doutora em Ciência dos Alimentos pela Universidade de São Paulo.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e marido, com amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido que um dos ciclos da minha vida fosse de muito aprendizado, batalha e conquista. Por ter realizado Sua vontade na minha vida, ter me dado saúde e força diariamente e pelas pessoas que tive a oportunidade de conhecer e conviver durante esse período.

Ao meu marido, Josimar por me incentivar a buscar os meus sonhos e estar ao meu lado na realização desses. Obrigada pelo companheirismo, motivação diária e compreensão nos momentos em que estive ausente.

A minha família, em especial aos meus pais, Elmo e Carmem e minhas irmãs, Leticia e Patricia, que sempre estiveram ao meu lado, apesar da distância, e sempre me incentivaram. Vocês foram fundamentais nessa conquista.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nathan Vanier e a minha coorientadora Dra. Shanise El Halal por terem me oportunizado imenso aprendizado durante esse processo, obrigada pela paciência, dedicação, disponibilidade e por fazerem parte do meu crescimento pessoal e profissional.

As minhas colegas de graduação e curso técnico, Paola e Jéssica, pelos momentos agradáveis e de boas risadas, apesar de escassos devido à pandemia!

Aos amigos e colegas Igor Lindemann, Caroline Dittgen, Cristian Batista, Miriã Miranda, Janaína Goveia, Edimara Polidoro, Isabel Santos, Jaqueline Pozzada, Jessie Cardoso, César Gaioso, Lázaro Canizares, Adriano Ramos, Patrick Silva e Betina Bueno pela convivência e ajuda sempre que precisei.

Aos demais colegas do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos que tive a oportunidade de conhecer, obrigada pela convivência agradável e pela troca de conhecimento.

Aos bolsistas de iniciação científica do laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos. Em especial a Antônia Dias e Natiele Aires pelo apoio nas análises e amizade.

A Quero-Quero Indústria e Comércio de Cereais LTDA e RiceTec Sementes Ltda que concederam as amostras de arroz utilizadas no experimento e a Polisul Cerealista e a Puro Grão Indústria e Comércio de Arroz e Soja e aos seus colaboradores por me permitir utilizar a estrutura do laboratório para realização de análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pela realização da análise de difração de raio-X.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Pelotas (PPGCTA – UFPel), pelos ensinamentos concedidos.

À Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos e ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa e conquista pessoal.

“E não vos conformeis com este mundo, mas transformai-vos pela renovação do vosso entendimento, para que experimenteis qual seja a boa, agradável e perfeita vontade de Deus”.

Romanos 12:2 ARC

RESUMO

FIGUEIREDO, Eliane Lemke. **Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três genótipos.** 2021. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

O arroz é a principal fonte de energia para mais da metade da população mundial e estima-se que 25% do consumo de arroz ocorra na forma de arroz parboilizado. A parboilização é um processo hidrotérmico que consiste em três etapas adicionais ao processo convencional: (a) encharcamento, (b) autoclavagem e (c) secagem prévia ao descascamento. Com a parboilização, o arroz apresenta melhor valor nutricional quando comparado ao arroz beneficiado polido, bem como grãos mais firmes e soltos após a cocção. Ainda, possui maior vida útil e maior rendimento de grãos inteiros. No entanto, a coloração do arroz muda de branco para âmbar nesse processo, devido, principalmente, às reações não enzimáticas do tipo Maillard, afetando a aceitabilidade pelos consumidores. Logo, mecanismos para controlar e retardar essas reações têm sido alvo de estudos nos últimos anos. Assim, objetivou-se com o estudo avaliar a eficiência dos aminoácidos glicina, metionina, glutamina, glutamato de sódio e aspartato, durante a etapa de encharcamento no processo de parboilização do arroz, em diferentes concentrações (1,5% e 3,0%), como agentes limitantes da reação de Maillard. Além disso, foram avaliados efeitos dos aminoácidos sobre os atributos físico-químicos e tecnológicos em dois genótipos convencionais (Irga 424 RI e Guri Inta CL) e um híbrido (Titan CL), os quais variaram no teor de proteínas e amilose. Primeiramente foram avaliados efeitos dos cinco aminoácidos no genótipo Irga 424 RI, através dos parâmetros de cor, rendimento de grãos inteiros e quebrados e tempo de cocção e foram selecionados os dois aminoácidos mais efetivos no controle do escurecimento para aplicação nos demais genótipos e, além das análises anteriores, ainda foram avaliados o teor de hidroximetilfurfural (HMF) livre, rendimento de cocção, difração de raios-X e cristalinidade relativa, propriedades de pasta da farinha e isotermas de hidratação com aminoácidos. A glicina e o glutamato de sódio foram capazes de conferir coloração mais branca ao arroz parboilizado, porém apenas o glutamato de sódio, dependendo da sua concentração e do genótipo, reduziu os níveis de HMF. O rendimento de grãos quebrados e o tempo de cocção foram dependentes do genótipo, da estrutura e da concentração do aminoácido. O percentual de quebrados aumentou somente nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL, porém o tempo de cocção diminuiu nesses genótipos e aumentou no genótipo Guri Inta CL. Os aminoácidos interferiram na absorção da solução de encharcamento pelos grãos, apresentando reflexos no grau de gelatinização dessas amostras. Desta forma, os tratamentos com melhores propriedades tecnológicas para os três genótipos foram: 1) Irga 424 RI – 1,5% de ambos aminoácidos; 2) Guri Inta CL – GLI 1,5% e ambos aminoácidos a 3%; e 3) Titan CL – 3% de ambos aminoácidos. O glutamato de sódio apresentou potencial de aplicação industrial, uma vez que retardou o escurecimento dos grãos e melhorou propriedades tecnológicas, contudo, a avaliação sensorial dos grãos deve ser considerada em estudos futuros.

Palavras-chave: *Oryza sativa* L.; cor; escurecimento não enzimático; glutamato de sódio; propriedades tecnológicas.

Abstract

FIGUEIREDO, Eliane Lemke. **Use of amino acids as limiting agents of the Maillard reaction in the rice parboiling process and their effects on the quality of three genotypes.** 2021. 95 f. Dissertation (Master in Food Science and Technology) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

Rice is the main source of energy for more than half of the world's population and it is estimated that 25% of rice consumption occurs in the form of parboiled rice. Parboiling is a hydrothermal process that consists of three additional steps to the conventional process: (a) soaking, (b) pressure steaming, and (c) drying before hulling. With parboiling, rice achieve greater nutritional value when compared to polished rice, as well as harder and looser grains after cooking. Also, parboiled rice exhibits longer shelf life and lower percentage of broken grains than non-parboiled rice. However, the color of rice changes from white to amber in this process, mainly due to non-enzymatic Maillard-type reactions, affecting acceptability by consumers. Therefore, mechanisms to control and delay these reactions have been the subject of studies in recent years. Thus, the aim of this study was to evaluate the efficiency of the amino acids glycine, methionine, glutamine, sodium glutamate, and aspartate, during the soaking step in the rice parboiling process, at different concentrations (1.5% and 3.0%), as limiting agents of the Maillard reaction. Furthermore, the effects of amino acids on physicochemical and technological attributes were evaluated in two conventional genotypes (Irga 424 RI and Guri Inta CL) and a hybrid (Titan CL), which varied in protein and amylose content. First, the effects of the five amino acids on the Irga 424 RI genotype were evaluated through the parameters of color, whole and broken grain percentage and cooking time, and the two most effective amino acids in the control of browning were selected for application in the other genotypes and, in addition to the previous analyses, the free hydroxymethylfurfural (HMF) content, cooking yield, X-ray diffraction and relative crystallinity, pasting properties, and amino acid hydration isotherms were also evaluated. Glycine and sodium glutamate were able to provide a whiter color to parboiled rice, but only sodium glutamate, depending on its concentration and genotype, reduced HMF levels. Broken grain percentage and cooking time were dependent on genotype, structure, and amino acid concentration. The percentage of broken ones only increased in the Irga 424 RI and Titan CL genotypes, but the cooking time decreased in these genotypes and increased in the Guri Inta CL genotype. Amino acids interfered with the absorption of the soaking solution by the grains, reflecting on the degree of gelatinization of these samples. Thus, the treatments with the best technological properties for the three genotypes were: 1) Irga 424 RI – 1.5% of both amino acids; 2) Guri Inta CL – GLI 1.5% and both amino acids at 3%; and 3) Titan CL – 3% of both amino acids. Sodium glutamate showed potential for industrial application, since it delayed the browning of grains and improved technological properties; however, the sensory evaluation of the grains must be considered in future studies.

Keywords: *Oryza sativa* L.; color; non-enzymatic browning; sodium glutamate; technological properties.

Lista de tabelas

Tabela 1 - Delineamento experimental para avaliar efeitos do encharcamento com adição de aminoácidos sobre propriedades tecnológicas de arroz parboilizado do genótipo Irga 424 RI.....	45
Tabela 2 - Delineamento experimental para avaliar efeitos do encharcamento com adição de aminoácidos sobre propriedades tecnológicas de arroz parboilizado dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL	46
Tabela 3 – Brancura (GBZ) de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL.....	63
Tabela 4 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL.....	65
Tabela 5 - Teores de hidroximetilfurfural livre (HMF) em arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL	66
Tabela 6 - Percentual de grãos inteiros e quebrados em arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL	69
Tabela 7 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI Guri Inta CL e Titan CL.....	70
Tabela 8 - Rendimento gravimétrico e volumétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL.....	73
Tabela 9 - Propriedades de pasta de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL.....	79

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura anatômica do grão de arroz.....	19
Figura 2 - Arroz branco polido (a), parboilizado polido (b), integral (c) e parboilizado integral (d).	21
Figura 3 - Fluxograma genérico do beneficiamento dos grãos de arroz pelo processo convencional e por parboilização	24
Figura 4 - Isotermas de hidratação (65°C) de três genótipos de arroz com comportamentos distintos de absorção de água.....	25
Figura 5 - Principais etapas da reação de Maillard	30
Figura 6 - Estrutura química do hidroximetilfurfural (HMF).....	32
Figura 7 - Aminoácidos estruturalmente distintos e que podem ser aplicados em alimentos como aditivos com potencial inibição do escurecimento enzimático e não-enzimático e mitigação de PRM.....	35
Figura 8 - Curvas térmicas do calorímetro diferencial de varredura (DSC) de genótipos de arroz com temperaturas de gelatinização baixas (linha pontilhada), intermediárias (linha tracejada) e altas (linha contínua).	42
Figura 9 - Isotermas de hidratação em água dos genótipos Irga 424 RI (A), Guri Inta CL (B) e Titan CL (C).	47
Figura 10 - Grãos de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), aspartato (ASP) e <i>in natura</i> do genótipo Irga 424 RI.....	53
Figura 11 - Brancura de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS) e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI.....	55
Figura 12 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), aspartato (ASP), glutamato de sódio (GLS) e glutamina (GLU) no genótipo Irga 424 RI.....	57
Figura 13 - Percentual de grãos inteiros (A) e quebrados (B) de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS) e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI	59
Figura 14 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI.....	60

Figura 15 - Grãos de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) e <i>in natura</i> dos genótipos Guri Inta CL (A) e Titan CL (B).....	62
Figura 16 - Difratoogramas de raios-X e cristalinidade relativa de arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI (A), Guri Inta CL (B) e Titan CL (C).....	76
Figura 17 - Isotermas de hidratação em água e com os aminoácidos nos genótipos Irga 424 RI (A) e Titan CL (B).....	80

Sumário

Lista de tabelas	11
Lista de figuras	12
1. Introdução	16
2. Hipóteses	18
3. Objetivos	18
3.1 Objetivos gerais.....	18
3.2 Objetivos específicos	18
4. Revisão bibliográfica	19
4.1 Aspectos gerais sobre o arroz.....	19
4.2 A parboilização do arroz.....	23
4.3. Reação de Maillard	28
4.4 Aminoácidos como limitantes da reação de Maillard.....	34
4.5 Qualidade de arroz branco polido e arroz parboilizado	39
5. Materiais e métodos	44
5.1 Materiais.....	44
5.2 Métodos.....	44
5.2.1 Delineamento experimental.....	44
5.2.2 Processo de parboilização	46
5.2.3 Caracterização das matérias-primas <i>in natura</i>	48
5.2.3.1 Perfil branquimétrico e colorimétrico	48
5.2.3.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados.....	48
5.2.3.3 Grãos gessados	49
5.2.3.4 Composição centesimal	49
5.2.3.5 Teor de amilose.....	50
5.2.4 Avaliações no arroz parboilizado.....	50
5.2.4.1 Perfil branquimétrico e colorimétrico	50
5.2.4.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados.....	50
5.2.4.3 Tempo de cocção	50
5.2.4.4 Teor de Hidroximetilfurfural livre (HMF).....	50
5.2.4.5 Rendimento gravimétrico e volumétrico de cocção	51
5.2.4.6 Difração de raio-X cristalinidade relativa	52

5.2.4.7 Propriedades de pasta	52
5.2.4.8 Isotermas de hidratação com aminoácidos	52
5.2.5 Análise estatística	52
6. Resultados e Discussão	53
6.1 Avaliações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), e aspartato (ASP) como possíveis agentes no controle do escurecimento no processo de parboilização.....	53
6.1.1 Aparência, grau de brancura e perfil colorimétrico de grãos de arroz parboilizado polido do genótipo IRGA 424 RI submetido ao tratamento com 5 aminoácidos na etapa de encharcamento.....	53
6.1.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados e tempo de cocção de grãos de arroz parboilizado polido do genótipo IRGA 424 RI submetido ao tratamento com 5 aminoácidos na etapa de encharcamento.....	58
6.2 Qualidade do arroz dos genótipos IRGA 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL parboilizados com uso dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) na etapa de encharcamento.....	62
6.2.1 Aparência, grau de brancura e perfil colorimétrico	62
6.2.2 HMF.....	66
6.2.3 Rendimento de grãos inteiros e quebrados.....	68
6.2.4 Tempo de cocção.....	70
6.2.5 Rendimento gravimétrico e volumétrico na cocção	71
6.2.6 Difração de raio-X e cristalinidade relativa	74
6.2.7 Propriedades de pasta	77
6.2.8 Isotermas de hidratação com aminoácidos	80
7. Considerações finais	81
Referências.....	82
Apêndices	93

1. Introdução

O arroz é a principal fonte de energia alimentar para mais da metade da população mundial (KORRES et al., 2017). A parboilização do arroz representa 15% de todo arroz produzido no mundo (JANNASCH et al., 2020) e consiste em um tratamento hidrotérmico com três etapas adicionais ao processo de beneficiamento convencional, antes do descascamento e polimento: encharcamento, autoclavagem e secagem (SARANGAPANI et al., 2016).

No processo de parboilização os componentes hidrossolúveis das camadas periféricas da cariopse, como vitaminas e minerais, migram para o endosperma, o que aumenta seu valor nutricional quando comparado ao arroz branco polido. Além disso, apresenta vantagens tecnológicas, como maior conservabilidade durante o armazenamento, menor suscetibilidade a quebra e maior solubilidade dos grãos após a cocção devido a inativação de enzimas, maior resistência a abrasão e à redução da adesividade dos grãos, respectivamente (VILLANOVA et al., 2017). No entanto, a coloração amarelada do produto final afeta negativamente sua aceitação pelos consumidores.

Essa alteração de cor dos grãos tem sido atribuída à/ao (a) difusão dos pigmentos da casca e do farelo; (b) escurecimento não enzimático - reação de Maillard (RM); e (c) ação enzimática durante a imersão dos grãos (LAMBERTS et al., 2006a; LAMBERTS et al., 2006b). Entretanto, a RM é a principal contribuinte para o escurecimento do arroz parboilizado (LAMBERTS et al., 2008).

A cinética da RM é influenciada pelos parâmetros de tempo e temperatura de processamento do alimento, bem como por fatores inerentes ao mesmo, como pH, atividade de água (a_w), estrutura e quantidade de aminoácidos e açúcares redutores livres e pela presença de íons metálicos. O monitoramento da intensidade da RM em arroz parboilizado e outros cereais pode ser realizado através da quantificação dos níveis de açúcares redutores, furosin e hidroximetilfurfural (HMF) livre (RUIÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016; LAMBERTS et al., 2008). Em particular, o arroz parboilizado é um produto chave para o desenvolvimento da RM devido ao seu teor de umidade médio e altas temperaturas utilizadas no processo de parboilização.

Recentemente, Villanova et al. (2017) avaliaram o uso de compostos fenólicos, tripeptídeos e aminoácidos como aditivos para a inibição do escurecimento durante o processo de parboilização do arroz e seus efeitos sobre as propriedades químicas e tecnológicas de arroz do genótipo Puitá Inta CL. Os autores reportaram que todas as

concentrações (0,1, 0,5, 1,0 e 2,0%) de glicina e/ou concentrações mais elevadas (1,0 e 2,0%) de glutamina reduzida promoveram grãos de coloração mais clara, com aumento de até 35% na brancura dos grãos. No entanto, o uso da concentração mais alta (2,0%) desses aditivos resultou em aumento do percentual de grãos quebrados. Já o aminoácido cisteína não foi eficiente para a manutenção da coloração mais clara do arroz parboilizado, nos níveis estudados.

A adição de aditivos na solução de encharcamento do processo de parboilização do arroz pode ser uma alternativa para atrasar o escurecimento dos grãos e melhorar a sua qualidade (GOEBEL et al., 2020; VILLANOVA et al., 2017; VANIER et al., 2015; THAMMAPAT, MEESO e SIRIAMOMPUN, 2016). A RM ocorre em pH alcalino, logo, a utilização de aditivos que promovam o aumento da acidez (pH menor que 6), desfavorece a reação e reduz a formação de produtos da reação de Maillard (PRM) (PEDRESCHI et al., 2007; GOEBEL et al., 2020; MOGOL, HAMZALIOĞLU e GÖKMEN, 2020).

A utilização de aminoácidos de reatividade alta e intermediária, como glicina e glutamina, respectivamente, foram eficientes em alguns estudos que buscaram a redução do escurecimento e da formação de PRM (BRÅTHEN et al., 2005; RYDBERG et al., 2003; KIM, HWANG e LEE, 2005). A metionina, aminoácido sulfurado, foi investigada como aditivo em frutas e tubérculos na inibição de escurecimento não enzimático e enzimático, obtendo resultados satisfatórios nesse último (ALI et al., 2018; ALI et al., 2016; SON, MOON e LEE, 2001; CASADO, SÁNCHEZ e MONTAÑO, 2010). Outra forma para se retardar a formação dos PRM e, conseqüentemente, o escurecimento, é a seleção de genótipos com menor teor de substratos para reação, como o teor proteico (RANNOU et al., 2016; LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016).

Além do benefício do uso de aminoácidos sobre a inibição da RM, tem-se que a adição dos mesmos pode, ainda, ocasionar a fortificação do arroz parboilizado, aumentando o valor biológico das proteínas (no caso de aminoácidos essenciais). Isso é interessante do ponto de vista nutricional, uma vez que atualmente os consumidores procuram alimentos cada vez mais nutritivos e saudáveis e também devido as proteínas de cereais terem aminoácidos limitantes, como a lisina. A fortificação do arroz parboilizado já foi reportada pela adição de vários nutrientes, como vitaminas (A, B9) e minerais (Fe, Zn, Ca, Se, I) (THIRUSELVAM et al., 2014; KAM et al., 2012;

PROM-U-THAI et al., 2010; HOTZ et al., 2015), porém não se têm disponível na literatura estudos de fortificação com aminoácidos.

2. Hipóteses

2.1. Grãos com menor teor proteico apresentam coloração mais clara após a parboilização, independente do aminoácido utilizado como agente de controle de escurecimento.

2.2. O uso do aminoácido sulfurado (-SH) metionina no processo de parboilização promove atraso da RM, contribuindo para a manutenção de uma coloração mais clara no arroz parboilizado.

2.3. Glicina e glutamina, por serem aminoácidos de alta e intermediária reatividade, respectivamente, são os aminoácidos mais eficientes no controle do escurecimento promovido durante o processo de parboilização.

3. Objetivos

3.1 Objetivos gerais

Avaliar o uso de diferentes concentrações (1,5 e 3,0%) dos aminoácidos glicina, metionina, glutamina, glutamato de sódio e aspartato durante a etapa de encharcamento do processo de parboilização do arroz, sobre atributos físicos, químicos e tecnológicos em dois genótipos convencionais e um híbrido, representativos da qualidade do arroz irrigado produzido no Rio Grande do Sul.

3.2 Objetivos específicos

3.2.1 Avaliar a efetividade dos aminoácidos glicina, metionina, glutamina, glutamato de sódio e aspartato, nas concentrações de 1,5 e 3,0%, na inibição do escurecimento de arroz parboilizado;

3.2.2 Avaliar a influência da composição química dos genótipos sobre a ação dos aminoácidos nas concentrações utilizadas;

3.2.3 Avaliar efeitos do uso dos aminoácidos sobre atributos químicos e tecnológicos de arroz parboilizado.

4. Revisão bibliográfica

4.1 Aspectos gerais sobre o arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cereais mais produzidos, sendo o principal alimento na dieta de mais da metade da população em todo mundo (KORRES et al., 2017; PAIVA, 2011). Em 2018 sua produção mundial (em casca) alcançou 782 milhões de toneladas, com área de cultivo aproximada de 167 milhões de hectares (FAO, 2019).

O arroz é produzido predominantemente em países asiáticos (90%), mas à exceção da Ásia, as Américas são as maiores produtoras (4,8%), sendo o Brasil o principal produtor (30%) (FAO, 2019). A produção nacional de arroz na safra 2019/20 atingiu 11,2 milhões de toneladas, o que representou um aumento de 6,7% em relação à última safra. A região sul é a maior produtora, com a produção centralizada nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, onde variedades de subespécies indica são cultivadas predominantemente em sistema de inundação (CONAB, 2020).

A produção global de arroz é dominada pela subespécie indica, a qual compõe quase todo o arroz cultivado no sul e sudeste da Ásia tropical, China subtropical e representa mais de 90% do arroz na Índia. Essa subespécie possui maior teor de amilose comparada a subespécie japônica e, após a cocção, os grãos apresentam textura firme e seca (PROM-U-THAI e RERKASEM, 2020).

O grão de arroz, também chamado de cariopse, quando maduro é colhido em casca, que é formada por duas folhas modificadas, a pálea e lema. Uma análise completa de todas as partes constituintes do arroz pode ser observada na Figura 1.

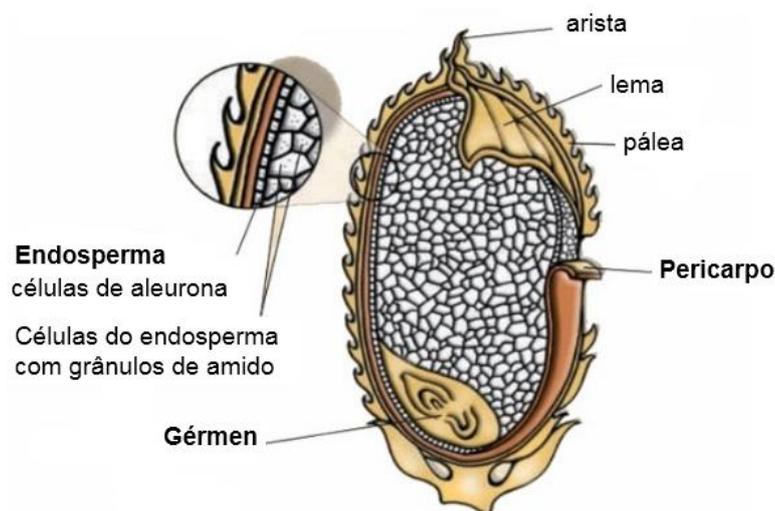


Figura 1 - Estrutura anatômica do grão de arroz.
Fonte: Adaptado de Foolproof Living, 2020.

A casca é uma barreira física responsável por proteger os grãos contra fungos, insetos, umidade e oxigênio atmosférico e representa, em média, 20% do peso bruto do arroz. A cariopse é constituída pelo pericarpo, endosperma e gérmen (ou embrião). O pericarpo é a primeira camada de cobertura externa do endosperma (Figura 1). O endosperma é a principal porção da cariopse, representando cerca de 90%, e é composto principalmente por amido. O gérmen está presente em uma das extremidades do endosperma e é nele que se concentram os lipídios.

Durante o beneficiamento do arroz, especialmente nas etapas de brunimento e polimento, ocorre a remoção do gérmen e das camadas externas do endosperma (pericarpo, tegumento e aleurona) que são ricos em proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. Isso implica na redução desses nutrientes, resultando em diferença entre a composição do arroz integral e polido (BIENVENIDO, 1993).

O arroz é um cereal energético, além disso, apresenta uma fonte importante de proteínas e fácil digestão. As glutelinas representam 80% do total de proteínas do arroz, sendo a orizenina a principal proteína de reserva, que, apesar de ser estruturalmente semelhante à uma globulina 11S, é solúvel em soluções ácidas e básicas, sendo considerada, portanto, uma glutelina.

O ácido glutâmico é o aminoácido majoritário do arroz e a lisina é o aminoácido limitante. Comparado à outros cereais, o arroz apresenta maiores concentrações de lisina e um balanço de aminoácidos mais completo (DE LIMA, CARVALHO e BASSINELLO, 2011; WALTER, MARCHEZAN e DE AVILA, 2008).

Além desses nutrientes, o consumo de arroz ainda proporciona a ingestão de vitaminas do complexo B, minerais e possui baixo conteúdo de lipídios (arroz polido) (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020). O consumo de arroz no Brasil ocorre nas formas de grão: (a) branco polido (70%); (b) parboilizado polido (25%); (c) integral natural (Figura 2). Ainda pode ser consumido parboilizado integral (Figura 2-d) e grãos especiais (pigmentados, aromáticos, rápida cocção e baixo índice glicêmico) (5%).

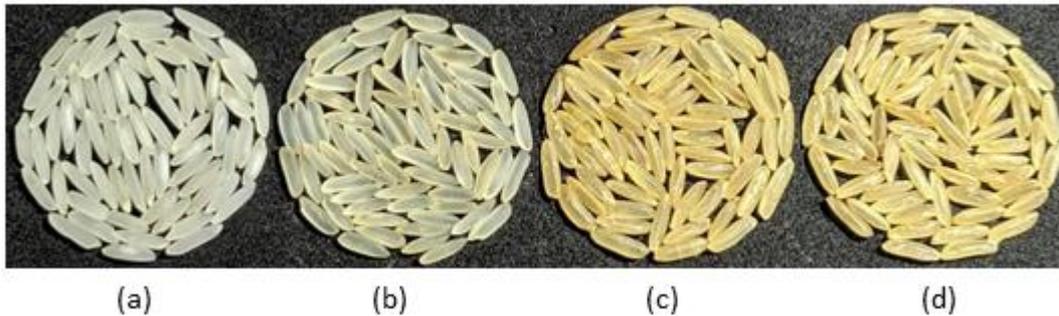


Figura 2 - Arroz branco polido (a), parboilizado polido (b), integral (c) e parboilizado integral (d).

O arroz branco tem maior aceitabilidade quando comparado ao parboilizado. Isso é devido ao arroz branco apresentar atributos organolépticos mais agradáveis para o consumidor, tais como: coloração clara, maciez, aroma suave e menor tempo de cocção. No entanto, esse tipo de arroz possui essencialmente amido (90%) e menores quantidades de proteínas (7,5%), fibras (0,6%) e minerais (0,5%) (SILVA et al., 2017; AMATO e ELIAS, 2005). Devido as melhorias no processo de parboilização do arroz e pela difusão de conhecimento de seus benefícios nutricionais, houve um aumento no consumo desse tipo de arroz (PARAGINSKI et al., 2014; PAIVA, 2011).

As cinco cultivares de arroz mais cultivadas na zona sul do Rio Grande do Sul, na safra 2018/2019, foram Guri Inta CL e Irga 424 RI com 54% e 40%, respectivamente, seguidas por Titan CL, Puitá Inta CL e Irga 426, representando 2% cada em relação ao total de cultivares semeadas na região (IRGA, 2020). A grande parte do cultivo de arroz na América do Sul é por cultivares Clearfield® (identificadas pelo sufixo CL), as quais apresentam resistência a herbicidas imidazolinonas (VILLANOVA et al., 2020). Dentre as cultivares registradas para uso no sistema CL estão a Guri Inta CL e Titan CL (SOSBAI, 2018).

Além disso, a utilização de cultivares híbridas de arroz tem aumentado nos últimos anos na América Latina com o propósito de melhorar a segurança alimentar e aumentar a produção dos grãos que é, em média, de 9 a 15% superior do que em cultivares convencionais. Essa maior produtividade se deve ao maior número e tamanho de panículas por área (VILLANOVA et al., 2020). Entretanto, nas cultivares híbridas há maior formação de grãos gessados comparadas às cultivares convencionais (LANG et al., 2012).

O teor de grãos gessados é afetado pela pré-disposição do genótipo, ambiente de cultivo e técnicas de manejo da cultura no campo (CHENG et al., 2019). Diferentes

cultivares de arroz geralmente apresentam diferenças na porcentagem de grãos gessados, apresentando variações genótípicas (XI et al., 2020). Zhao et al. (2020) avaliaram a qualidade dos grãos obtidos de diferentes partes da espiguetta do arroz. Os autores verificaram que na parte inferior da espiguetta, que representa aproximadamente um terço do total dos grãos produzidos, a floração era posterior. Esse atraso na floração dificulta o enchimento completo dos grãos e beneficia a formação de grãos chochos e/ou gessados.

Cheng et al. (2019) estudaram a influência da temperatura, em diferentes regiões de cultivo, na formação de grãos gessados em diferentes cultivares de arroz. Os resultados mostraram diferenças significativas na formação de grãos gessados e na resposta à temperatura durante a fase de enchimento de grãos entre as cultivares; a formação de grãos gessados apresentou correlação positiva mais próxima com a temperatura mínima, seguida da temperatura média e máxima, respectivamente. Segundo os autores, a taxa de respiração da cultura aumentou com o aumento das temperaturas noturnas, o que resultou em déficit de assimilação de amido e, conseqüentemente, baixo acúmulo desse no endosperma de grãos gessados.

Dentre as técnicas de manejo, a formação de grãos gessados no arroz é facilmente influenciada pela aplicação de fertilizante químico, particularmente nitrogênio (N), no estágio final de crescimento (XI et al., 2020; TANG et al., 2019). Estudos relataram que a redução do metabolismo de carboidratos é o principal atribuidor ao aumento de grãos gessados em arroz (XI et al., 2020). Isso ocorre devido ao metabolismo respiratório enfraquecido, associado ao metabolismo energético restrito no endosperma em desenvolvimento induzido pelo regime de nitrogênio, o que inibe drasticamente a síntese e deposição de amido, formando grãos com endosperma gessado.

A formação de grãos gessados se dá por problemas no fluxo normal de assimilados na planta, o que reduz a biossíntese de amido e proteínas nos grãos em desenvolvimento, favorecendo a criação de espaços de ar entre os grânulos de amido e produzindo pontos opacos ao longo do grão (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020). A presença de grãos gessados influencia negativamente na aparência do arroz e pode reduzir o rendimento de grãos inteiros (aumento da fragilidade dos grãos), e com isso, diminui a aceitabilidade pelo consumidor e o seu valor no mercado, respectivamente (AHMED et al., 2020; PROM-U-THAI e RERKASEM, 2020).

A presença de grãos gessados ainda pode afetar negativamente as propriedades sensoriais do arroz, pois esses grãos possuem menor tempo de cocção quando comparados aos grãos vítreos. Por ficarem prontos antes, podem se desmanchar e aumentar a pegajosidade dos grãos após a cocção, tornando os mesmos associados a grãos de baixa qualidade (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; VILLANOVA et al., 2020; BERGMAN, 2019). Nesse contexto, uma prática amplamente utilizada pelas indústrias de arroz, que visa melhorar a qualidade física, química, organoléptica, vida útil e o valor nutricional dos grãos é a parboilização do arroz (JITTANIT e ANGKAEW, 2020; JANNASCH et al., 2020).

4.2 A parboilização do arroz

A palavra parboilizado surgiu da adaptação do termo inglês “parboiled”, procedente da junção de “partial” e “boiled”, isto é, “parcialmente fervido” (AMATO e ELIAS, 2005).

Existem evidências que o processo de parboilização do arroz teve origem no sul da Ásia. Somente em 1940 esse processo começou a ser utilizado, em escala industrial nos Estados Unidos da América e na Itália, espalhando-se por outros países. Atualmente, essa técnica está expandida por todo mundo e representa cerca de um sexto do arroz produzido mundialmente (15%) (JITTANIT e ANGKAEW, 2020; JANNASCH et al., 2020). Em outras regiões, como no sul da Ásia e na Índia, a produção de arroz parboilizado é maior, representando, respectivamente, em torno de 65% e 55% do arroz dessas regiões (BHATTACHARYA, 2011).

A parboilização do arroz possui vantagens econômicas, nutricionais e industriais, quando comparado ao arroz branco polido, como:

- Maior rendimento industrial devido ao aumento na resistência física dos grãos;
- Maior vida útil devido à inativação parcial ou total de enzimas, como lipases e peroxidases;
- Redução do ataque de insetos;
- Redução da absorção de água do ambiente e redução da perda de nutrientes durante o armazenamento e lavagem, assim como o farelo de arroz, que apresenta maior estabilidade;
- Maior valor nutricional (aumento de 18% do conteúdo mineral, principalmente de potássio (K) e fósforo (P) e vitaminas do complexo B);

- Desde que as operações unitárias de encharcamento e autoclavagem sejam adequadamente realizadas, não apresenta grãos gessados ou com centro branco devido à alteração da estrutura do grão que se torna compacta, vítrea (translúcida) e brilhante;
- Grãos mais firmes e soltos após cocção;
- Maior rendimento volumétrico de grãos após a cocção;
- Maior facilidade na etapa de descascamento; e
- Menor índice glicêmico (HEINEMANN et al., 2005; JITTANIT e ANGKAEW, 2020; JULIANO, 1985; AMATO et al., 2002; SIVAKAMASUNDARI, MOSES e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2020; BHATTACHARYA, 2011).

A parboilização consiste em um processo hidrotérmico com três etapas adicionais ao beneficiamento convencional, antes do descascamento e do polimento do arroz, sendo elas: encharcamento, gelatinização e secagem (Figura 3) (LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016; SARANGAPANI et al., 2016). A mesma também pode ser realizada com o arroz já descascado (DE OLIVEIRA et al., 2020).

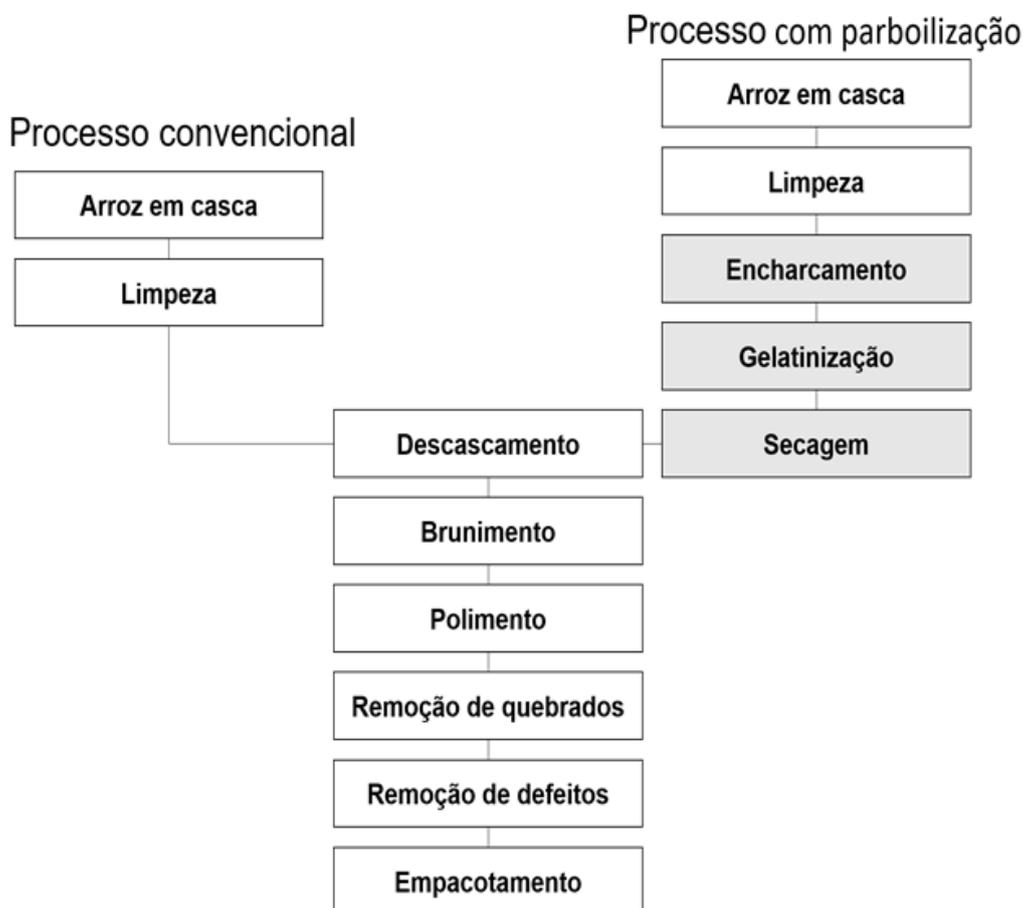


Figura 3 - Fluxograma genérico do beneficiamento dos grãos de arroz pelo processo convencional e por parboilização. Quando se quer obter arroz integral não é realizada a etapa de polimento.

Na etapa de encharcamento, o arroz em casca é imerso em água, a qual deve estar com a temperatura abaixo da temperatura de gelatinização do amido, que pode variar de 58 a 70° C, dependendo do genótipo. O período de hidratação é geralmente de 5 a 9 horas, para que o grão atinja a hidratação adequada (cerca de 30% de umidade) e ocorra a parcial ou completa gelatinização do amido na etapa posterior.

A absorção de água pelo grão deve ser rápida e uniforme, prevenindo a abertura da casca e também a atividade enzimática e contaminação microbiana, que podem alterar a cor, o sabor e aroma do arroz e, conseqüentemente, prejudicar a aceitação do produto final (ELIAS, OLIVEIRA e VANIER, 2015; DE OLIVEIRA et al., 2020).

A fim de se avaliar o comportamento de absorção de água de diferentes genótipos de arroz são realizados testes conhecidos como isotermas de hidratação (Figura 4). Esse visa determinar o tempo que o arroz deve permanecer em contato com a solução de encharcamento, na etapa de hidratação, para que o mesmo atinja o mínimo de 30% de umidade. O tempo do processo depende da umidade inicial dos grãos e da temperatura da solução de encharcamento.

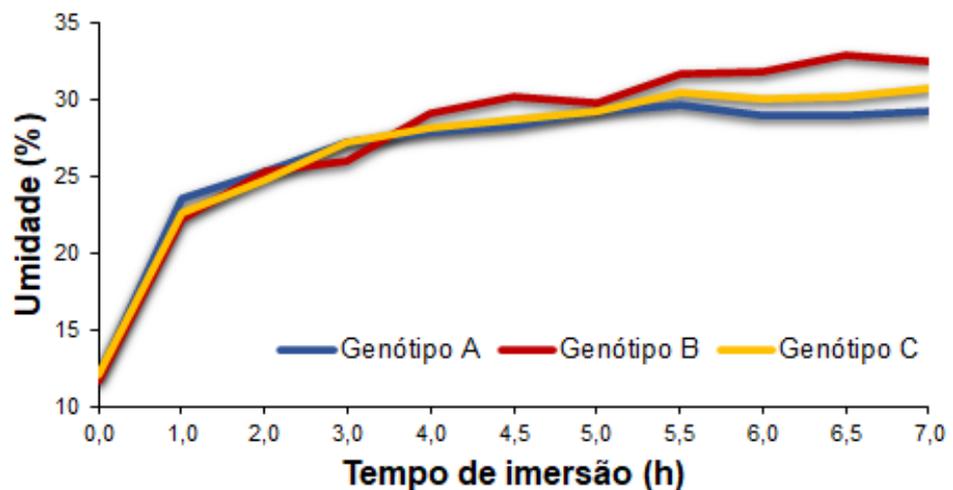


Figura 4 - Isotermas de hidratação (65°C) de três genótipos de arroz com comportamentos distintos de absorção de água.

Durante o encharcamento ocorre a mudança de cor do arroz pela difusão das pigmentações avermelhadas e amareladas, provenientes dos carotenoides β -caroteno e luteína, presentes na casca e no farelo, que migram para o interior do endosperma. Também, os ácidos fenólicos podem contribuir para as mudanças de coloração. A cor do arroz é determinada por uma combinação de fatores genéticos,

agronômicos e pós-colheita (OLI et al., 2016). Portanto, cultivares de arroz com casca de coloração mais escura resultam, geralmente, em um arroz parboilizado mais escuro (AMATO et al., 1990; LAMBERTS et al., 2006a; LAMBERTS et al., 2008; OLI et al., 2016).

Também, o pH da solução de encharcamento, próximo a 4,5, aumenta a coloração amarelada característica do produto final devido a sua influência nas reações enzimáticas, as quais são responsáveis pela hidrólise do amido e das proteínas (LAMBERTS et al., 2006b; BHATTACHARYA, 2011).

Na etapa de encharcamento, compostos hidrossolúveis concentrados nas camadas mais periféricas do grão (farelo), como vitaminas e minerais, são transportados para o interior do grão, e a maior resistência à abrasão dos grãos parboilizados faz com que seja removido menor quantidade de farelo no polimento, aumentando seu valor nutritivo comparado ao arroz branco (polido) (AMATO et al., 2002).

Além da migração de nutrientes para o interior do grão, também pode ocorrer a lixiviação de parte dos nutrientes e de amilose para a solução de imersão (DE OLIVEIRA et al., 2020). Devido ao aumento da umidade dos grãos, há o favorecimento da atividade de enzimas hidrolíticas, como a amilase e a protease, que rompem as ligações das moléculas de amido e proteínas, respectivamente. Com isso, ocorre a liberação de açúcares de baixo peso molecular para a solução de imersão. Esses açúcares, quando redutores, reagem com os aminoácidos, favorecendo a ocorrência de reações de escurecimento não enzimáticas como a RM, que é a principal responsável pelo escurecimento dos grãos parboilizados (AMATO et al., 2002).

A fim de melhorar a qualidade do arroz parboilizado, como cor e odor característicos, tem-se estudado o uso de aditivos durante o encharcamento com a finalidade de retardar o escurecimento e a formação de PRM e ainda aumentar a migração de compostos para o interior do grão e melhorar as suas propriedades tecnológicas.

Recentemente, Goebel et al. (2020) estudaram o uso dos ácidos orgânicos tartárico, láctico e cítrico como agentes inibidores do escurecimento do arroz parboilizado. Os autores relataram que o arroz tratado com ácido cítrico era mais claro; e que independente do ácido utilizado ocorreu um aumento no rendimento de arroz e no grau de gelatinização. Além disso, os autores constataram que em altas concentrações (0,6 e 0,8%) dos ácidos, ocorreu a diminuição no tempo de cocção.

Thammapat, Meeso e Siriamompun (2016) avaliaram a adição de cloreto sódio (NaCl) na solução de encharcamento e obtiveram arroz parboilizado com elevados níveis de vitamina E e γ -orizanol.

Após a hidratação, os grãos são submetidos ao processo de gelatinização do amido. Na indústria essa etapa é usualmente realizada através de vapor aquecido e em recipientes fechados (autoclave) (DE OLIVEIRA et al., 2020). Devido ao arroz ser submetido a elevada pressão (0,5 a 1,2Kgf.cm⁻² por 10 a 30 minutos) e temperatura (105 a 120 °C), nessa etapa ocorre a completa gelatinização do amido (ELIAS, 1998; ELIAS, OLIVEIRA e VANIER, 2015; AMATO e ELIAS, 2005).

Essa etapa é a principal responsável pela intensificação da coloração escura dos grãos. Condições de vapor (pressão e tempo) mais severas podem aumentar a incidência de grãos danificados, dureza, tempo de cocção e o escurecimento dos grãos. Por outro lado, condições suaves, proporcionam grãos com maior brancura, porém com menor rendimento de inteiros, devido ao menor grau de gelatinização do amido e maior presença de grãos não completamente gelatinizados (ELIAS, OLIVEIRA e VANIER, 2015; LAMBERTS et al., 2008; LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016; VILLANOVA et al., 2020).

A secagem visa diminuir a umidade a fim de permitir que os grãos possam ser armazenados e, posteriormente, descascados. Nessa etapa é concluída a retrogradação do amido, o que torna os grãos mais resistentes às operações que usam fricção. Esse processo é realizado de forma gradual, geralmente em três etapas e até os grãos atingirem 13% de umidade. Para isso, são utilizados secadores de leito fluidizado onde os grãos, após saírem da etapa de gelatinização com umidade em torno de 30%-34%, são secos até 24-28%. Em sequência é utilizado o secador de coluna inteira adaptado de contínuo para duas câmaras de ar quente, para redução da umidade dos grãos para 18-20%. Finalmente, em secadores intermitentes, com temperatura do ar de secagem que pode ultrapassar 100°C, a secagem é finalizada (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 e aliviar as tensões internas dos grãos (ELIAS, OLIVEIRA e VANIER, 2015). Após esse período, os grãos podem ser beneficiados, sendo obtido o arroz parboilizado integral e parboilizado polido, ambas as formas disponíveis no mercado (CONAB, 2015).

A coloração âmbar e a tonalidade variando de muito pálido à escuro após a parboilização dos grãos, são resultantes das condições de parboilização. Das três etapas da parboilização, o encharcamento é a mais crítica, pois altera a composição química e a distribuição de nutrientes nos grãos (DE OLIVEIRA et al., 2020) e, ainda, favorece a ação enzimática. Cada etapa do processo precisa ser ajustada conforme a composição, o formato e o tamanho dos grãos (BHATTACHARYA, 2011; AMATO e ELIAS, 2005).

Apesar dos benefícios da parboilização, no processamento ocorrem algumas transformações físico-químicas indesejáveis: o arroz parboilizado possui maior tempo de cocção, tem cor amarelada e apresenta sabor e odor típico. Ainda, têm-se a geração de efluente contaminado por fósforo que necessita ser tratado, gasto de grande volume de água e energético (devido aos longos tempos de hidratação) (BHATTACHARYA, 2011).

4.3. Reação de Maillard

O tratamento térmico, como a esterilização, a cocção e a pasteurização, é amplamente utilizado na indústria de alimentos a fim de conferir produtos seguros e de maior qualidade. Com isso, ocorrem reações não enzimáticas que modificam as propriedades organolépticas (cor, sabor, aroma e textura) e valor nutricional dos alimentos e, conseqüentemente, afetam a aceitabilidade pelo consumidor (LEE et al., 2019).

A RM é considerada uma das mais importantes reações de escurecimento não enzimático no processamento de alimentos (GÜLCAN et al., 2020). A mesma é uma cascata de reações de escurecimento, descrita pela primeira vez em 1912 por Louis-Camille Maillard, que relatou uma coloração amarelo pálido resultante da reação entre glicose e glicina, em solução aquosa (FINOT, 2005; RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016).

Essa reação ocorre entre o grupo amino (de um aminoácido livre, da cadeia lateral de um aminoácido incorporado em uma proteína e/ou o grupo amino do último aminoácido em cada proteína) e o grupo carbonila (de açúcares redutores, compostos de carbonila dos estágios intermediários da oxidação de RM e/ou lipídios) (RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016). Hodge, em 1953, propôs que a RM ocorre em três etapas principais: inicial, intermediária e final, sendo que em cada uma dessas ocorre

a formação de compostos (marcadores) que indicam a severidade do tratamento térmico (HODGE, 1953).

A etapa inicial começa com a condensação nucleofílica de um grupo carbonila com um grupo amino, formando uma glicosilamina (A) (Figura 5) (PENG et al., 2011; RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016). Quando a molécula é uma aldossilamina N-substituída, forma-se a 1-amino-1-desoxi-2-cetose (produtos de Amadori) (B). No entanto, quando o produto de partida é uma cetossilamina N-substituída, uma 2-amino-2-desoxi-2-cetose é formada por meio do rearranjo de Heyns (produtos de Heyns) (RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016).

Os produtos Amadori são os primeiros compostos da RM que podem ser medidos em alimentos (RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016), sendo a furosina o melhor indicador indireto desse estágio (RANNOU et al., 2016). Os produtos resultantes deste primeiro passo são incolores, sem absorção de luz ultravioleta e podem ser monitorados pela medida da absorbância em 280 nm. A lisina é um dos aminoácidos mais reativos para a RM, devido a seus dois grupos α e ϵ -amino disponíveis, e sua degradação pode ocorrer durante a reação. A sua perda (E) é prejudicial em alimentos onde esse aminoácido é limitante, como os cereais (JOUQUAND et al., 2015; RANNOU et al., 2016).

Na segunda etapa, conforme a RM prossegue inúmeros intermediários reativos são formados, os quais são incolores ou amarelos e podem ser medidos por fluorescência e absorção no ultravioleta. O HMF é o principal marcador dessa etapa, sendo formado pela degradação dos produtos de Amadori. Pela degradação de Strecker são gerados os aldeídos que são responsáveis pela cor e aroma específicos da RM (E) (NURSTEN, 2005; TREVISAN, 2015).

Já nas etapas finais, os produtos da fase intermediária podem reagir com aminoácidos, polimerizando-se e formando as melanoidinas (G) (pigmentos de cor marrom), com consequente aumento de compostos fluorescentes. As reações de polimerização também contribuem para a mudança na textura dos alimentos (RANNOU et al., 2016; LAMBERTS et al., 2008; RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016).

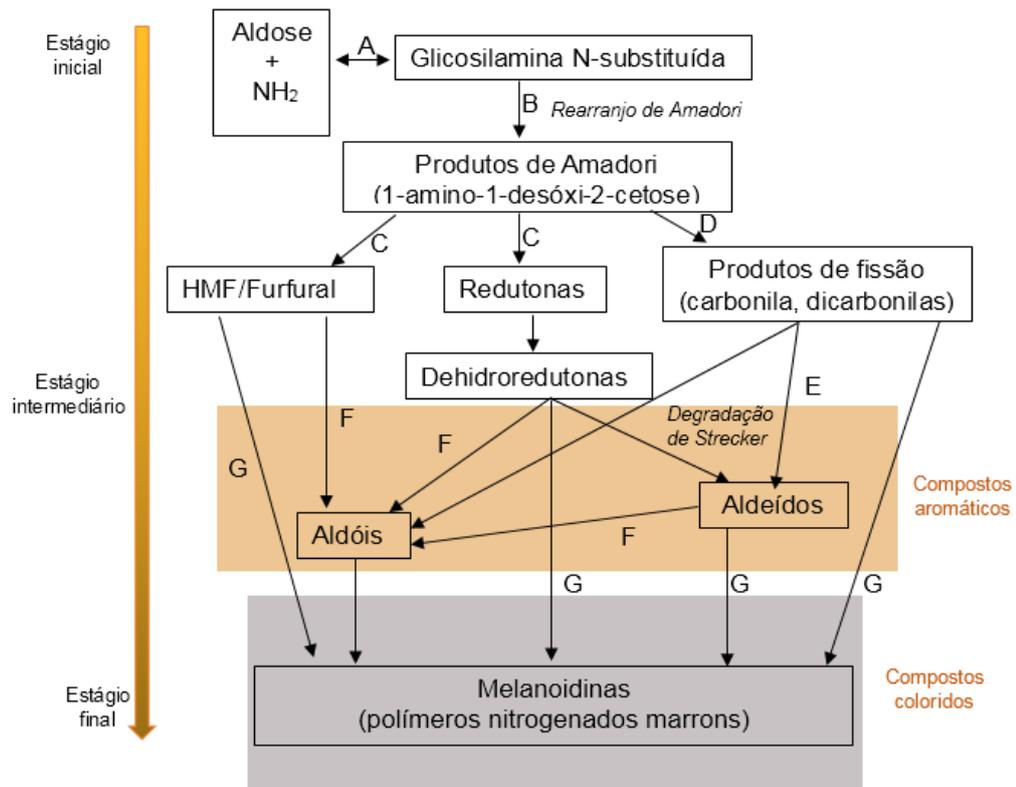


Figura 5 - Principais etapas da reação de Maillard
 Fonte: Adaptado de Rufián-Henares e Pastoriza, 2016.

A RM ocorre durante o aquecimento dos alimentos em altas temperaturas e/ou armazenamento desses por muito tempo à temperatura ambiente. Os principais parâmetros que aumentam a sua velocidade são a temperatura e o tempo de processamento (JAEGER, JANOSITZ e KNORR, 2010). Entretanto, outros parâmetros que influenciam a reação, são pH entre 6 a 8, atividade de água (a_w) entre 0,5 a 0,8 e umidade relativa de 30 a 40% (NURSTEN, 2005). O aumento do pH aumenta a quantidade de espécies reativas, como os grupos amino não-protonados e açúcares redutores de cadeia aberta, favorecendo a reação (RANNOU et al., 2016). Ao contrário, a redução do pH dos alimentos desfavorece a reação e formação de PRM, uma vez que bloqueia as etapas iniciais da RM, convertendo grupamentos amina livre não-protonados em protonados (MOGOL, HAMZALIOĞLU e GÖKMEN, 2020).

A natureza e o teor de açúcares, aminoácidos e lipídios também afetam a RM devido a diferenças na reatividade (RANNOU et al., 2016; MORALES e BOEKEL, 1997; SHIBAO, 2010). Açúcares formados por pentoses (ribose, xilose e arabinose) são mais reativos do que as hexoses (galactose, manose, glicose e frutose) e essas

últimas são mais reativas que os dissacarídeos (maltose e lactose) (RANNOU et al., 2016).

Já os aminoácidos são classificados em três grupos, de acordo com o grau de escurecimento produzido quando aquecidos na presença de açúcares redutores, sendo grau de escurecimento alto: lisina, glicina, triptofano e tirosina; intermediário: prolina, leucina, isoleucina, alanina, hidroxiprolina, fenilalanina, metionina, valina e as amidas L-glutamina e L-asparagina; e baixo: histidina, treonina, ácido aspártico, arginina, ácido glutâmico e cisteína (ASHOOR e ZENT, 1984). A oxidação lipídica, que ocorre durante o processamento e/ou armazenamento dos alimentos, leva à formação de compostos carbonílicos, que são capazes de reagir com aminoácidos, aminas e proteínas, bem como intermediários ou produtos finais da RM (RANNOU et al., 2016).

Para monitorar a evolução da RM, vários métodos podem ser aplicados, como a quantificação do consumo de reagentes (açúcares redutores e aminoácidos, principalmente lisina) ao longo da reação e dos PRM formados, como furosina, acrilamida (produto do estágio intermediário da RM, gerado a partir da reação entre açúcares redutores e, especialmente, o aminoácido asparagina), HMF, aminas heterocíclicas e melanoidinas (LAMBERTS et al., 2008; LAMBERTS et al., 2006a; RANNOU et al., 2016).

A extensão da RM, especialmente em arroz parboilizado e outros cereais, pode ser avaliada pela quantificação dos níveis de açúcares redutores, furosina e HMF (RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016; LAMBERTS et al., 2008). Lamberts et al. (2008) avaliaram o grau de escurecimento de arroz parboilizado em diferentes condições e o envolvimento da lisina na RM. Para isso, foram otimizadas as variáveis de tempo e temperatura, a fim de conferir condições amenas, intermediárias e severas de parboilização. As condições mais graves de tratamento térmico influenciaram o escurecimento do arroz, com o aumento da vermelhidão dos grãos maior que o amarelecimento. O nível de açúcares redutores (glicose e frutose) variou de acordo com as condições e a furosina foi considerada o melhor indicador de condições amenas de parboilização enquanto que o HMF sinalizou condições intermediárias e severas. O nível de lisina livre não foi modificado pelas condições da parboilização.

O HMF (Figura 6) é considerado um indicador de qualidade na indústria de alimentos, uma vez que seus níveis fornecem evidências de superaquecimento durante o processamento ou condições inadequadas de armazenamento. A

quantificação de HMF tem sido utilizada no controle da RM em mel, cereais matinais, torradas, geleia, café, sucos, chocolate, produtos de panificação e arroz parboilizado (LAMBERTS et al., 2008; VILLANOVA et al., 2017; RANNOU et al., 2016).

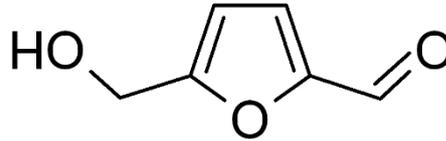


Figura 6 - Estrutura química do hidroximetilfurfural (HMF)

A quantidade formada desse intermediário em um produto depende dos seus ingredientes, da formulação e do processo. Os mecanismos de formação do HMF podem ser divididos em duas vias principais. O primeiro envolve a decomposição da 3-desoxiglucosona (RM) e o segundo envolve a desidratação de açúcares em condições ácidas (caramelização) (LEE et al., 2019; GÜLCAN et al., 2020).

As vias químicas que formam os produtos da RM e os meios de deslocar essas rotas de maneira desejada ainda não são completamente elucidadas (RANNOU et al., 2016). Estudos sobre escurecimento em alimentos utilizam sistema modelo, como forma de simular a composição de um alimento específico, no entanto, existem variações na composição química de cada alimento que depende, por exemplo, da variedade e condições de cultivo e de armazenamento. Por isso, os efeitos da matriz alimentar, a qual é heterogênea e mais complexa que as soluções modelo, não são totalmente esclarecidos, como os efeitos do pH, temperatura, a_w , duração de aquecimento, concentração e reatividade dos componentes presentes, teor de água e catálise específica (RYDBERG et al., 2003).

A RM tem algumas vantagens e desvantagens nos alimentos (GÜLCAN et al., 2020). Ela é desejável em produtos de panificação e à base de batata, café, cereais matinais, carnes, peixes e cacau, nos quais o desenvolvimento de PRM garantem a formação de cor atraente, textura crocante e aromas apetitosos que melhoram a qualidade organoléptica desses alimentos (RANNOU et al., 2016). Porém, é indesejável em alimentos como leite em pó, ovo em pó, leite condensado, sucos de frutas e arroz parboilizado. E, além disso, causa efeitos adversos, como a redução da digestibilidade das proteínas e a biodisponibilidade de aminoácidos essenciais, além da formação de compostos com efeitos mutagênicos, carcinogênicos e citotóxicos, que dependem da composição do alimento. Produtos à base de cereais e batatas,

café e seus derivados podem produzir acrilamida, furanos e furfurais, enquanto que produtos à base de carne levam majoritariamente à formação de aminas heterocíclicas. No entanto, as melonoidinas, um dos produtos da RM, têm propriedades benéficas, como atividade antioxidantes e antimicrobianas, entre outras (RANNOU et al., 2016).

Por isso, várias técnicas têm sido utilizadas com o intuito de controlar e/ou inibir a RM durante o processamento de alimentos em várias matrizes alimentares. Essas são classificadas em métodos preventivos, protetores ou de remoção. Os métodos preventivos alteram a composição dos alimentos crus para impedir a formação de produtos indesejáveis da RM, enquanto os métodos de proteção usam agentes externos para evitar a formação desses compostos. Os métodos de remoção extraem os produtos indesejáveis da RM da matriz, após a sua formação, por métodos físicos (RANNOU et al., 2016).

Dentre as estratégias de mitigação da RM e dos PRM em alimentos processados, estão: (1) redução dos reagentes (aminoácidos e açúcares redutores) pela escolha de ingredientes, remoção física e/ou química dos substratos e/ou branqueamento; seleção apropriada da variedade vegetal (composição nutricional), uso de engenharia genética, condições de armazenamento, nutrição durante o cultivo (fertilizantes), grau de maturação e/ou presença de antioxidantes naturais, como compostos fenólicos; (2) otimização das condições do processamento (tempo, temperatura, umidade, pressão, tipo de tratamento térmico, tecnologia de aquecimento, tratamento culinário, entre outros); (3) interrupção das reações pela adição e/ou imersão em diversos aditivos como sais, compostos contendo sulfitos, grupo aminoácido competitivo, peptídeos, organismos e enzimas microbianas, compostos fenólicos, vitaminas, hidrocolóides, compostos ricos em proteínas, antioxidantes, entre outros; (4) conversão de grupos amino em grupos amida através de enzimas; (5) elevação da acidez para pH abaixo de 6,0, através da adição de tampões ácidos, ácidos orgânicos e/ou antioxidantes; (6) condições de armazenamento (tempo, temperatura, tipo e permeabilidade da embalagem) e tratamentos que elevam a vida útil; (7) remoção dos PRM, após sua formação (KIM, HWANG e LEE, 2005; RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016; TREVISAN, 2015; RANNOU et al., 2016; SALAZAR et al., 2012). Dos diversos métodos descritos acima, a escolha do mais adequado deve ser baseada pelo tipo de alimento e processamento aplicado (RANNOU et al., 2016).

A seleção da matéria-prima pela sua composição nutricional é determinante para o controle da RM. Vários estudos têm sido realizados nos últimos anos com a finalidade de reduzir a formação de acrilamida em produtos de batata e dentre as estratégias de mitigação avaliadas, a seleção de variedades com baixos teores de açúcares foi o fator limitante para a formação desse composto, uma vez que os tubérculos contêm alto teor de asparagina livre (BRÅTHEN et al., 2005; PALERMO et al., 2016; BECALSKI et al., 2004).

Outros parâmetros que também influenciam a quantidade de acrilamida no produto final são fatores agrônômicos ligado ao manejo e condições de armazenamento, devido à diferente composição em aminoácidos, especialmente asparagina, e açúcares redutores, ambos precursores considerados indicadores potenciais da formação desse PRM, uma vez que quanto menor a quantidade desses, menor a formação de acrilamida (RANNOU et al., 2016; BRÅTHEN et al., 2005).

Em contrapartida, produtos de panificação e à base de cereais possuem como fator crítico o teor de asparagina na redução da formação de acrilamida (BRÅTHEN et al., 2005; AMREIN et al., 2004; MOGOL, HAMZALIOĞLU e GÖKMEN, 2020). Além dos parâmetros do processo de parboilização (tempo e temperatura), outra variável que afeta a qualidade do produto final é o próprio genótipo de arroz, uma vez que cada cultivar tem composição química particular, o que interfere, entre outros fatores, na intensidade de escurecimento (LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016; VILLANOVA et al., 2020).

Assim, a adição de compostos que inibem e/ou retardem a RM apresenta-se como uma alternativa para melhorar a qualidade dos grãos parboilizados. Dentre os diversos compostos que podem ser aplicados, os aminoácidos são promissores, pois são substâncias naturais que geralmente estão presentes nos alimentos e contêm grupos nucleofílicos capazes de diminuir a formação dos PRM (HIDALGO, DELGADO e ZAMORA, 2011).

4.4 Aminoácidos como limitantes da reação de Maillard

A adição aos alimentos de aminoácidos ou produtos ricos em aminoácidos, como isolados proteicos, é uma alternativa que retarda o avanço da RM, através de vários mecanismos, dependendo da natureza do aminoácido. Na figura 7 são demonstradas as estruturas dos principais aminoácidos que podem ser aplicados em

alimentos como aditivos, com potencial de inibição do escurecimento enzimático e não enzimático.

Os aminoácidos podem ser descritos como segue: (1) ácido L-aspártico aminoácido ácido polar e não essencial; (2) glicina é um aminoácido apolar e não essencial, o único que não é opticamente ativo; (3) L-glutamato de sódio é o sal sódico do aminoácido ácido glutâmico que é um aminoácido ácido polar e não essencial; (4) L-glutamina é um aminoácido neutro e não essencial e (5) L-metionina é um aminoácido sulfurado (-SH) apolar e essencial.

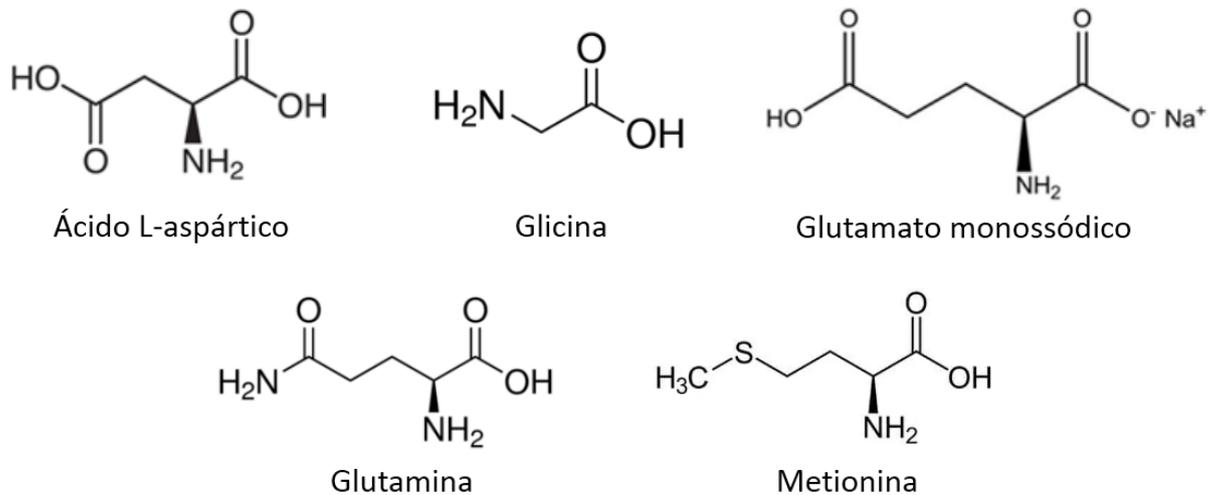


Figura 7 - Aminoácidos estruturalmente distintos e que podem ser aplicados em alimentos como aditivos com potencial inibição do escurecimento enzimático e não-enzimático e mitigação de PRM.

As duas principais vias de reação são (1) competição do aminoácido adicionado com os aminoácidos presentes na matriz alimentar, durante a RM ou (2) reação do grupo nucleofílico (-SH, -NH₂) do aminoácido adicionado com PRM intermediários formados, como a acrilamida (RANNOU et al., 2016; BRÅTHEN et al., 2005).

Compostos contendo grupo sulfidrílo (-SH), como N-acetil-L-cisteína, cisteína, metionina, glutatona, tioureia e mercaptoetanol são eficazes, assim como o bissulfito de sódio, em reduzir a taxa de escurecimento enzimático e não enzimático (RUFÍAN-HENARES e PASTORIZA, 2016; CASADO, SÁNCHEZ e MONTAÑO, 2010; CLAUS et al., 2008). No entanto, foi reportado que muitos desses compostos, como cisteína, N-acetil-cisteína e glutatona reduzida podem produzir sabor e odor desagradável, inviabilizando sua utilização na forma pura e impulsionando a busca por aditivos que não prejudiquem a qualidade sensorial dos alimentos (CASADO, SÁNCHEZ e MONTAÑO, 2010; AMREIN et al., 2004).

O efeito inibitório no escurecimento não enzimático pelos aminoácidos sulfurados pode ser atribuído a reações do tipo Michael entre o grupo sulfidril dos aminoácidos e a acrilamida (CASADO, SÁNCHEZ e MONTAÑO, 2010; RANNOU et al., 2016). As substâncias com maior potencial redutor desse PRM nos alimentos são aquelas em que estão presentes os grupos amina e sulfidril na mesma molécula e a distância entre esses é pequena, o que torna a ação inibitória da molécula maior quando comparada a moléculas em que apenas um desses grupos está presente. Desta forma, a ordem de eficiência dos compostos na mitigação de acrilamida já foi explorada: cisteína > glutatona > N-acetil-cisteína > ácido glutâmico (HIDALGO, DELGADO e ZAMORA, 2011).

O aminoácido metionina, que também apresenta enxofre em sua composição, foi utilizado na mitigação de acrilamida na etapa de esterilização de azeitonas pretas e apesar do mesmo não ter prejudicado a qualidade sensorial do produto final, não teve efeito no nível estudado (50 mM) (CASADO, SÁNCHEZ e MONTAÑO, 2010). Esse aminoácido também foi aplicado (0,25%) em lichia antes do armazenamento a frio (ALI et al., 2018). Os autores observaram que os frutos apresentaram redução de 1,23 vezes no escurecimento do pericarpo após 28 dias de armazenamento.

Ainda, a metionina foi eficaz em reduzir 64% do índice de escurecimento de batata, após 6 dias, em baixas concentrações (10,0 mM). Porém em altas concentrações (1,0 M), ela induziu o escurecimento pela formação de adutos coloridos de catecol-aminoácido (ALI et al., 2016). A sua utilização em maçã foi mais eficaz do que o ácido ascórbico em inibir o escurecimento (SON, MOON e LEE, 2001). Já Lim et al. (2010) avaliaram a adição de cisteína, glutatona, ácido cítrico, ácido oxálico, tripolifosfato pentassódico e sulfito de sódio como inibidores de intermediários (3-desoxiglicossina, melanoidina e HMF) da RM em pasta de soja. Os autores relatam que a presença de compostos de enxofre, como o aminoácido cisteína, influenciou a formação de intermediários, especialmente no armazenamento com temperaturas mais elevadas (30 °C).

O glutamato monossódico, sal sódico do ácido glutâmico, é uma das principais fontes exógenas de glutamato e é um intensificador de sabor usado há décadas para melhorar a palatabilidade e a aceitabilidade dos alimentos. O glutamato está naturalmente presente em carnes, aves, peixes, ovos, laticínios e vegetais ricos em proteínas e sua ingestão média diária foi estimada entre 0,3 e 1,0 g/dia, constituindo

aproximadamente 10% do conteúdo de aminoácidos na dieta (ONAOLAPO e ONAOLAPO, 2020).

Pela legislação brasileira vigente, Resolução RDC nº1 de 02 de janeiro de 2001, o ácido glutâmico (INS 620) e glutamato de sódio (INS 621) podem ser utilizados, sem limite máximo estabelecido (*quantum satis*), como realçador de sabor em alimentos. Ainda, este último pode ser utilizado em conservas de hortaliças e preparações culinárias industriais. Em cereais processados, que inclui grãos com casca ou descascados, inteiros e/ou polidos, no entanto, o uso de glutamato de sódio e outros aminoácidos não é permitido como antioxidante, sendo utilizados para esse fim, principalmente, bissulfito de sódio e seus sais, assim como galato de propila, butil hidroxianisol (BHA) e butil hidroxitolueno (BHT), segundo a RDC nº 60 (BRASIL, 2007).

Entretanto, o uso desses compostos prejudica nutricionalmente os grãos, sendo necessária a busca por compostos que não afetem a qualidade dos mesmos. Vanier et al. (2015) avaliaram efeitos do uso de bissulfito de sódio na água de encharcamento sobre os teores de tiamina e sobre as propriedades tecnológicas de arroz parboilizado e observaram que os grãos apresentaram coloração mais clara, com aumento de 21% da brancura dos grãos, mesmo na menor concentração de bissulfito (0,2%). Houve, ainda, redução do percentual de grãos manchados e aumento no percentual de grãos completamente gelatinizados, quando comparado ao processo convencional de parboilização. No entanto, houve a redução significativa do teor de tiamina, mesmo na menor concentração de bissulfito de sódio utilizada (0,2%).

Compostos de caráter ácido podem inibir o escurecimento do tipo Maillard através da captura de radicais livres gerados nos estágios iniciais da reação; pelo bloqueio dos grupos carbonil ou dicarbonil reativos de açúcares redutores (bases de Schiff ou produtos Amadori); pela quebra das proteínas ligadas e pelo bloqueio de receptores (WU et al, 2011; GOEBEL et al., 2020). Já foi reportado que a adição de ácido glutâmico e aspártico podem diminuir o escurecimento dos alimentos, o qual pode estar associado à estabilidade dos compostos Amadori formados com esses aminoácidos (RUFÍAN-HENARES e PASTORIZA, 2016).

O ácido aspártico reduziu significativamente o escurecimento de batatas minimamente processadas. Com isso, as batatas não tratadas com o aminoácido, armazenadas a 2–4°C, perderam seu valor comercial no 1º dia enquanto que as batatas tratadas (1,0, 1,5 e 2,0%) ainda tinham valor comercial no 7º dia (FENG et al.,

2020). Seu mecanismo de ação envolveu a redução da atividade da polifenol oxidase (PPO) pela diminuição do pH e quelação de Cu^{+2} , inibindo a formação de cor marrom. O glutamato de sódio (140 mmol/Kg), dentre outros aminoácidos, foi adicionado em pastas de batatas homogeneizadas aquecidas a 180°C por 25 minutos, a fim de avaliar os efeitos na formação de acrilamida e reduziu a formação dessa em 54% (RYDBERG et al., 2003).

A glutamina participa do escurecimento não enzimático por duas vias. Primeiro, a amônia e o ácido piroglutâmico, produtos de decomposição da glutamina, atuam como precursores da reação. A glutamina, quando submetida ao aquecimento, é uma das principais fontes de amônia comparada a outros aminoácidos e pode formar pigmentos marrons contendo nitrogênio (SOHN e HO, 1995). Segundo, a função α -amino da glutamina pode reagir com compostos carbonílicos. Foi relatado que em sistemas aquecidos contendo glutamina e dicarbonil ocorre a competição entre amônia livre e glutamina (NIQUET E TESSIER, 2006). A glutamina tem sido utilizada na mitigação de acrilamida e no escurecimento não enzimático em alimentos processados e tem apresentado resultados satisfatórios (BRÅTHEN et al., 2005; RYDBERG et al., 2003) enquanto que outros estudos apontam que esse aminoácido não teve nenhum efeito (PARAVISINI e PETERSON, 2019; AMREIN et al., 2004).

Os aminoácidos glicina e cisteína já foram estudados como inibidores do escurecimento não enzimático durante a parboilização do arroz. O uso de glicina (2%) promoveu um aumento na brancura (35%) dos grãos parboilizados, porém concentrações mais elevadas (2,0%) resultou no aumento do percentual de grãos quebrados. Já a cisteína não foi eficiente em promover a brancura dos grãos, nos níveis estudados (0,1, 0,5, 1,0 e 2,0%) (VILLANOVA et al., 2017). Entretanto, o efeito do genótipo não foi avaliado.

Já foi relatado que a glicina é um dos aminoácidos mais reativos na RM (ASHOOR e ZENT, 1984), que a mesma reage prontamente com α -dicarbonilos (PILOTY e BALTES, 1979) e que seu grupo NH_2 pode reagir com a acrilamida, promovendo a eliminação dessa (AMREIN et al., 2004; BRÅTHEN et al., 2005).

A glicina já foi utilizada em vários estudos com a finalidade de limitar a formação de acrilamida, em diversas matrizes alimentares, e a mesma apresentou resultados satisfatórios, com reduções de até 96%, dependendo da concentração e matriz utilizada (AMREIN et al., 2004; BRÅTHEN et al., 2005; RYDBERG et al., 2003; KIM, HWANG e LEE, 2005). Além de redução de PRM, a presença de competidores pode

influenciar a qualidade do produto final, como o aumento da intensidade de cor em pães adicionados de glicina, possibilitando sua aplicação como agente de escurecimento (AMREIN et al., 2004; MUSTAFA et al., 2009; FINK et al., 2006).

Devido à eficiência dos aminoácidos na redução de acrilamida, vários pedidos de patentes já foram feitos com esses compostos (ELDER et al., 2004; TOMODA et al., 2004; ELDER et al., 2010; JUNG, CHOI e JU, 2006). Até onde sabemos não há relatos sobre a aplicação de metionina, glutamina, glutamato de sódio e aspartato na inibição do escurecimento não enzimático no processo de parboilização do arroz. Apesar da escassez de estudos com aminoácidos em cereais, especialmente em arroz parboilizado, acredita-se que esses compostos possam retardar a RM, proporcionando grãos mais claros, com melhores propriedades tecnológicas, como menor dureza, tempo de cocção e maior rendimento de grãos inteiros e propiciar um aumento do conteúdo desses compostos no arroz, além de não afetar negativamente seus atributos sensoriais. Logo, é necessário o estudo da efetividade desses compostos assim como das suas concentrações mais adequadas.

4.5 Qualidade de arroz branco polido e arroz parboilizado

Definir, quantificar e melhorar a qualidade do arroz é bastante complexo, uma vez que esses atributos são dependentes das regiões, dos países e das culturas, além disso, dependem da preferência do consumidor, da demanda do mercado e do tipo de aplicação ou uso do produto (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; PROM-U-THAI e RERKASEM, 2020).

O consumidor brasileiro é muito exigente quanto à aparência do arroz e sua preferência é pelo grão longo fino vítreo (translúcido), sem áreas opacas (grãos gessados), grãos manchados e com alto rendimento de inteiros após o beneficiamento; além disso, os grãos devem ter tempo de cocção curto e após essa devem ser macios, não pegajosos e apresentar boa expansão de volume (ou rendimento de cocção) (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

A qualidade dos grãos de arroz impulsiona fortemente o seu valor de mercado (ANACLETO et al., 2015) e apesar da sua ampla variedade de características, de maneira geral, a mesma pode ser dividida em quatro aspectos: (1) valor nutricional; (2) qualidade industrial ou aspectos físicos; (3) adequação do produto aos padrões de comercialização; e (4) propriedades culinárias e sensoriais (ANACLETO et al., 2015; BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

A qualidade industrial afeta diretamente a decisão de compra do consumidor. O rendimento de grãos inteiros é fortemente influenciado pelas condições ambientais e genótipo e aumenta o valor do arroz no mercado, devido à preferência por grãos íntegros (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; PROM-U-THAI e RERKASEM, 2020). Entretanto, a qualidade culinária e sensorial é a característica mais importante do arroz que determina seu preço no mercado, atende à satisfação do cliente e pode apoiar o estabelecimento de uma variedade "premium" (AHMED et al., 2020; BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

A branura do arroz está relacionada ao grau de polimento dos grãos e amostras bem polidas geralmente apresentam valores próximos a 40 GBZ. Os instrumentos utilizados para a medição desse parâmetro são muito rápidos, mas sua utilidade é prejudicada se houver presença de grãos gessados ou se a amostra apresentar coloração escura (BERGMAN, 2019).

A caracterização da qualidade dos grãos de arroz é atribuída, principalmente, ao amido, que influencia as propriedades funcionais e tecnológicas, como a qualidade física, industrial, de cocção e consumo, sensorial e nutricional. Ainda, essa tem sido relacionada às interações do amido com outros componentes, principalmente com as proteínas, as quais correspondem ao segundo constituinte majoritário dos grãos e influenciam nas propriedades de pasta e, conseqüentemente, na textura do arroz cozido.

Os fatores considerados para determinar a qualidade de cocção e de consumo incluem o teor e solubilidade de amilose, o comprimento das cadeias α e β amilopectina, gelatinização e temperatura de fusão das regiões amorfa e cristalina da amilopectina, consistência do gel, temperatura de gelatinização e propriedades de pasta (DE OLIVEIRA et al., 2020; AHMED et al., 2020; BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; BHATTACHARYA, 2011).

Entretanto, apenas a estrutura do amido não explica toda a variação nos parâmetros de qualidade dos grãos, pois cultivares com composição muito semelhante de amido diferem na qualidade de consumo do arroz. Assim, diferenças na composição e teor de proteínas e na capacidade de extração proteica podem ser significativas na qualidade do arroz (BALINDONG et al., 2016).

Os grânulos de amido de arroz possuem estrutura poliédrica e são compostos por amilose e amilopectina, ambas as macromoléculas que formam o amido, principal carboidrato de reserva e constituinte dos grãos, representando cerca de 80 a 90% do

peso do grão. A amilose é uma molécula majoritariamente linear composta por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, com pequeno número de ramificações. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose com ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6, apresentando estrutura ramificada (ZAVAREZE e DIAS, 2011).

A amilose, especialmente, afeta as propriedades térmicas e o comportamento do grão durante a cocção, como o volume de expansão e de absorção de água durante o cozimento, influenciando parâmetros de qualidade, como a dureza e a adesividade do arroz branco cozido (PAIVA, 2014). Ela pode ser lixiviada para fora do grânulo, pois possui estrutura helicoidal e menor cadeia oligossacarídica que a amilopectina. Essa última, principal fração do amido, também deve ser considerada para explicar as propriedades funcionais do arroz, uma vez que sua proporção e estrutura contribuem para a qualidade do arroz cozido (BHATTACHARYA, 2011).

Dentre os principais testes para determinar a qualidade dos grãos de arroz estão o teor de amilose aparente e a temperatura de gelatinização do amido. O primeiro está diretamente relacionado à proporção e estrutura da amilose, enquanto o segundo é uma propriedade da amilopectina. As variedades de arroz podem ser classificadas de acordo com o teor de amilose aparente em ceroso (0–2%), muito baixa amilose (3–9%), baixa amilose (10–19%), intermediário amilose (20–25%) e alto amilose (> 25%) (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

A determinação da temperatura de gelatinização do amido mede a temperatura de cocção de grãos de arroz e indica a temperatura de fusão das lamelas semicristalina de amilopectina, devido ao processo de gelatinização. É classificado como baixo (55-69,5 °C), intermediário (70-74 °C) e alto (74,5-80 °C). O amido com ramos de amilopectina de cadeia mais curta apresenta baixa temperatura de gelatinização, enquanto que a amilopectina com os ramos de cadeia longa tem a temperatura de gelatinização intermediária/alta (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; BERGMAN, 2019). As duas formas mais usuais para avaliação da temperatura de gelatinização são através da digestão de grãos por álcalis e a partir do uso da calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esse último, apesar de seu alto custo, é mais preciso e direto, porque mede o primeiro pico da endotérmica em tempo real, à medida que os grânulos de amido gelatinizam, o que está associado a variações na estrutura fina da amilopectina (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

Os dados normalmente coletados desse método são a temperatura de início (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura de conclusão (T_c), entalpia de gelatinização (ΔH) (primeiro pico invertido) e complexo amilose-lipídio (segundo pico invertido) (Figura 8). A gelatinização dentro de uma amostra ocorre em uma faixa de temperaturas e não em uma temperatura exata (ou tempo). As variações nesta técnica incluem a razão água-arroz utilizada e a taxa de aquecimento da amostra (BERGMAN, 2019).

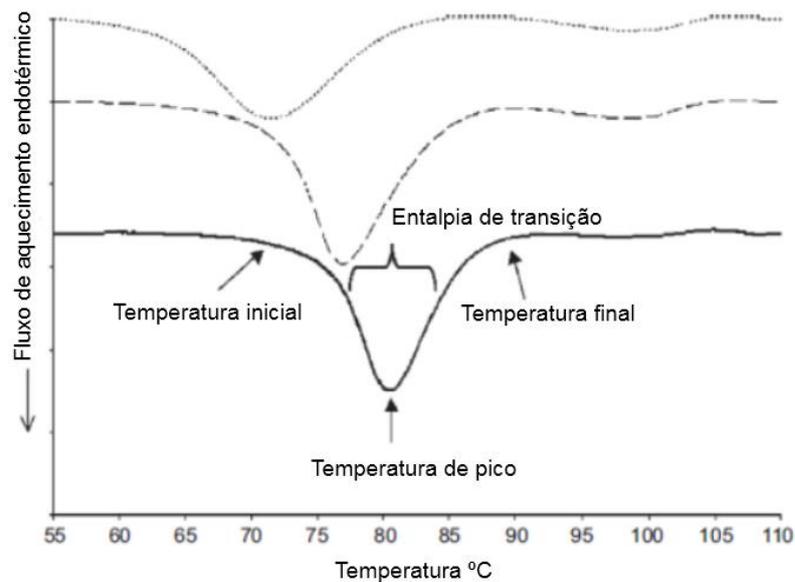


Figura 8 - Curvas térmicas do calorímetro diferencial de varredura (DSC) de genótipos de arroz com temperaturas de gelatinização baixas (linha pontilhada), intermediárias (linha tracejada) e altas (linha contínua).

Fonte: Adaptado de Bergman, 2019.

A temperatura de gelatinização do arroz também pode ser estimada medindo a viscosidade das pastas de amido pelo Analisador Rápido de Viscosidade (RVA). A maioria dos parâmetros de RVA está significativamente correlacionada com o teor de amilose, como o baixo valor de retrogradação que está associado à maciez após o cozimento, e um alto valor de quebra de viscosidade está relacionado à boa palatabilidade. A textura do arroz cozido é cada vez mais reconhecida como uma característica importante que pode influenciar sua aceitabilidade e consumo. Sua medição instrumental pode ser realizada usando o testador de alimentos Instron, texturômetro e/ou viscoelastograma (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020).

O teste de cocção é geralmente adotado por programas de melhoramento para avaliar o tempo de cocção, a expansão do grão e a textura (dureza e pegajosidade) do arroz, pois simula o preparo do arroz pelo consumidor em casa (BASSINELLO, DE

CASTRO e BORBA, 2020). O tempo de cocção do arroz varia de acordo com a variedade, método de cocção e se o arroz foi embebido (BERGMAN, 2019).

Já a qualidade do arroz parboilizado, especificamente, tem sido determinada através de suas propriedades tecnológicas, como brancura, rendimento de inteiros, grãos manchados e danificados, dureza e adesividade (textura), tempo de cocção, grãos completamente gelatinizados e não gelatinizados, propriedades de pasta, entre outros (VILLANOVA et al., 2017; VANIER et al., 2015; GOEBEL et al., 2020; ROCKEMBACH et al., 2019). Os grãos de arroz parboilizado são ligeiramente distintos do arroz branco. Os primeiros são mais curtos, espessos, firmes e com coloração âmbar. Além disso, os grãos se tornam vítreos e translúcidos devido a fusão de grânulos de amido gelatinizados e à compactação de corpos proteicos rompidos (BHATTACHARYA, 2011).

A parboilização desestrutura os grânulos de amido e altera a sua forma, de cristalina para amorfa, devido aos fenômenos de gelatinização e retrogradação que ocorrem no processo. Com isso o amido perde sua birrefringência e os grãos apresentam maior grau de dureza, tempo de cocção e resistência a quebra no polimento (AMATO et al., 2002).

A parboilização favorece o aumento do rendimento de grãos inteiros devido a maior resistência mecânica dos mesmos. Entretanto, para que isso ocorra, parâmetros do processo, como tempo e temperatura de encharcamento devem ser ajustados para que os grãos absorvam água suficiente e o amido gelatinize completamente. Caso contrário, o amido não é gelatinizado completamente e, com isso, há diminuição da resistência dos grãos a quebra. Ainda, por apresentarem áreas opacas, esses grãos depreciam a qualidade do arroz. Além disso, a temperatura de gelatinização do amido afeta a taxa de hidratação dos grãos durante a etapa de imersão do processo de parboilização e, logo, afeta o grau de gelatinização do produto final (VILLANOVA et al., 2020). O arroz parboilizado polido de tipo I, apresenta limites máximos de grãos não gelatinizados e grãos quebrados e quirera de até 20%/peso e 4,5%/peso, respectivamente (BRASIL, 2009a).

A dieta de países em desenvolvimento é baseada, principalmente, em produtos à base de cereais e devido ao arroz ser um alimento básico para muitas pessoas ao redor do mundo, melhorar seu valor nutricional pode apoiar iniciativas para superar a deficiência de micronutrientes (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; SAHA e ROY, 2020).

5. Materiais e métodos

5.1 Materiais

Foram utilizados três genótipos de arroz (*Oryza sativa* L.) da classe longo fino, IRGA 424 RI (convencional, alto teor de amilose, 27,81%, e 7,68% de proteína – apêndices, tabela 10 e 12, respectivamente), Guri Inta CL (convencional, alto teor de amilose, 26,12%, e 6,90% de proteína) e Titan CL (híbrido, médio teor de amilose, 21,12%, e 6,97% de proteína), sendo o último cultivado no município de Santa Maria e os demais em Jaguarão, Rio Grande do Sul, Brasil, em sistema irrigado e provenientes da safra 2018/2019.

As amostras foram colhidas mecanicamente e secas até 13% de umidade, em média, e transportadas para o laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - DCTA, da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” - FAEM, Universidade Federal de Pelotas – UFPel, onde o experimento foi conduzido.

Foram utilizados no experimento os aminoácidos glicina, metionina, glutamina, glutamato de sódio e ácido aspártico, todos na forma levógira, com exceção da glicina, que não é opticamente ativo. O ácido aminoacético p. a. (glicina), L-glutamina p. a., ácido L-aspártico p.a., e L-metionina p. a. eram da marca Synth® (Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA, Diadema, SP, Brasil), e apenas o L-glutamato de sódio monoidratado era da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda® (Dinâmica Química Contemporânea, Indaiatuba, SP, Brasil). Os aminoácidos tinham elevados graus de pureza 98,5% (glicina e L-metionina) e 99% (L-glutamato de sódio monoidratado, L-glutamina p. a., ácido L-aspártico p.a.).

5.2 Métodos

5.2.1 Delineamento experimental

Foram testados cinco aminoácidos, em duas concentrações, com exceção do aspartato que foi utilizado em apenas uma concentração devido a sua baixa solubilidade em água. Esses foram adicionados na etapa de encharcamento do processo de parboilização e como controle foram utilizados os grãos sem a adição de aminoácidos, para cada um dos genótipos avaliados. A parboilização das amostras de arroz foi realizada em duplicata, utilizando 110g de arroz em casca para cada repetição.

Primeiramente os cinco aminoácidos foram testados no genótipo Irga 424 RI e os seus efeitos sobre o perfil branquimétrico e colorimétrico, rendimento de grãos inteiros e quebrados e tempo de cocção, foram avaliados. Para isso, foi utilizado o delineamento experimental da Tabela 1.

Tabela 1 - Delineamento experimental para avaliar efeitos do encharcamento com adição de aminoácidos sobre propriedades tecnológicas de arroz parboilizado do genótipo Irga 424 RI

Tratamentos	Variáveis independentes			Variáveis dependentes
	Genótipo	Aminoácido	Dose (%)	
1	Irga 424 RI	Glicina	0,0	Perfil branquimétrico e colorimétrico
2		Metionina	1,5	Rendimento de grãos inteiros e quebrados
3		Glutamina	3,0	Tempo de cocção
...		Glutamato		
10		Aspartato*		

*O aminoácido aspartato foi testado apenas na concentração de 0,4% devido a sua baixa solubilidade em água.

A partir dos resultados obtidos nesse estudo foi feita a seleção dos dois aminoácidos mais efetivos na inibição do escurecimento e os mesmos foram aplicados nos genótipos Guri Inta CL e Titan CL. Inicialmente foram realizadas as análises do delineamento experimental da Tabela 1 nesses genótipos e, a partir desses resultados, foram escolhidas somente os tratamentos em que houve melhora de cor (aumento de brancura e luminosidade e redução de a^* e b^*) do arroz parboilizado para realização das análises de HMF, rendimento gravimétrico e volumétrico, difração de raio-X e cristalinidade relativa, propriedades de pasta e isothermas com aminoácidos, como mostra o delineamento experimental trifatorial 3 x 2 x 2 da Tabela 2.

Tabela 2 - Delineamento experimental para avaliar efeitos do encharcamento com adição de aminoácidos sobre propriedades tecnológicas de arroz parboilizado dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Tratamentos	Variáveis independentes			Variáveis dependentes
	Genótipo	Aminoácido	Dose (%)	
1	Irga 424 RI	Glicina	0,0	Perfil branquimétrico e colorimétrico
2	Guri Inta CL	Glutamato	1,5	Rendimento de grãos inteiros e quebrados
3	Titan CL		3,0	Tempo de cocção Hidroximetilfurfural livre Rendimento de cocção Difração de raio-X e cristalinidade relativa
...				Propriedades de pasta
15				Isotermas com aminoácidos

5.2.2 Processo de parboilização

As amostras de arroz foram previamente limpas em máquina de ar e peneira cilíndrica (Intecnia- Sinte) para remoção de matérias estranhas e impurezas e foram armazenadas em sistema hermético à 16°C. Após, os grãos foram submetidos à parboilização (convencional e com o uso de aminoácidos) em escala piloto, conforme Villanova et al. (2017).

A fim de se determinar as melhores condições (tempo e temperatura) de encharcamento foram realizados testes preliminares chamados de isotermas de hidratação (Figura 9) utilizando água como solução de encharcamento (parboilização convencional) com combinações de tempo e temperatura aplicáveis pelas indústrias parboilizadoras. Os resultados obtidos nas isotermas de hidratação, e que foram utilizados na etapa de encharcamento do processo de parboilização convencional e na parboilização com aminoácidos, para os três genótipos foram: (1) IRGA 424 RI - 65°C/6 h; (2) Guri Inta CL - 65°C/6,5 h e (3) Titan CL - 70°C/4,5 h (Figura 9).

Amostras de arroz (110g) foram colocadas em sacos de tule e dispostas em béquer com capacidade de 0,6L. Em seguida, foram imersas na proporção de 1:1,5 (peso do arroz: volume da solução) em soluções previamente preparadas com os

aminoácidos em água destilada, nas concentrações de 0,4% (somente aspartato), 1,5 e 3,0% (definidas através de testes preliminares e conforme a literatura consultada) e adicionadas às amostras de arroz no volume de 0,165L. Para o tratamento controle foi adicionada apenas água destilada como solução de imersão.

As amostras foram levadas ao Banho-maria (Dubnoff Microprocessado - Q226M, Brasil) e permaneceram pelo tempo e temperatura determinados pelas isotermas de hidratação realizadas para cada genótipo. Após as amostras foram drenadas e encaminhadas para a autoclavagem dos grãos.

Os grãos foram gelatinizados em autoclave vertical (BioEng, modelo A-30, Bio Eng., Brasil) com temperatura de $116 \pm 1^\circ\text{C}$ e pressão de $0,5 \pm 0,05\text{kgf.cm}^{-2}$ durante 10min (VILLANOVA et al., 2017). Após, foi retirado o excesso de água livre dos grãos, deixando escoar por 2min sobre telas, e os mesmos permaneceram em repouso a temperatura ambiente (25°C) por aproximadamente 12h.

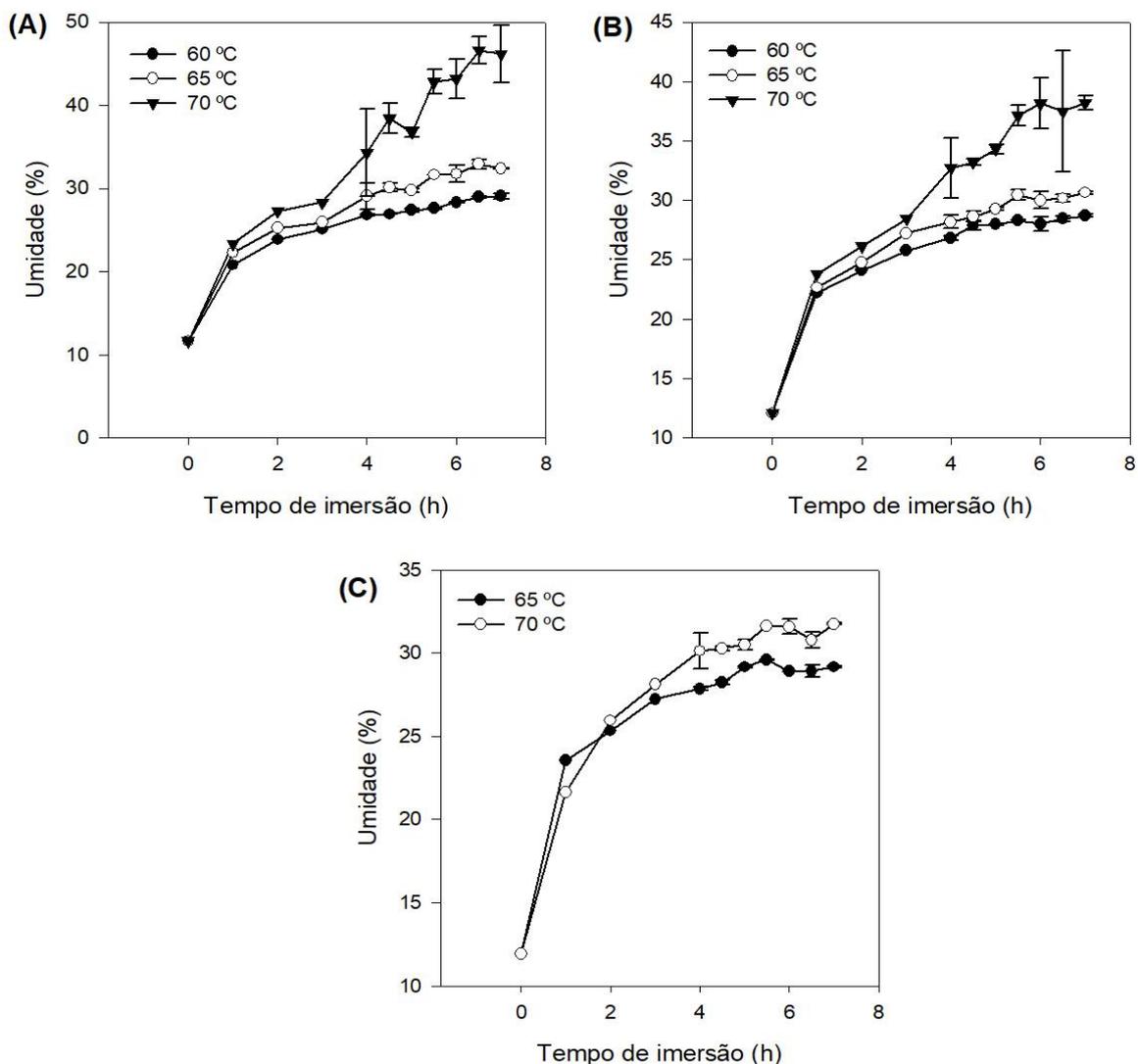


Figura 9 - Isotermas de hidratação em água dos genótipos Irga 424 RI (A), Guri Inta CL (B) e Titan CL (C).

O arroz foi seco em estufa de circulação forçada de ar (Modelo 400-2ND, Nova Ética, Brasil) a 38°C, até atingir 13% de umidade. Após overnight (de um dia para o outro), os grãos foram armazenados a 16 ±1°C por 7 dias para permitir a estabilização da umidade dos grãos, bem como aliviar as tensões internas antes do beneficiamento e então foram beneficiados. O farelo removido na operação de polimento do arroz parboilizado foi de 6,7 a 7,8% (Irga 424 RI), de 6,4 a 7,6% (Guri Inta CL) e de 6,9 a 7,9% (Titan CL). A intensidade do polimento (IP) foi determinada pela equação 1.

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

As amostras de arroz parboilizado polido foram moídas em moinho de facas da marca Perten® (PerkinElmer do Brasil Ltda., São Paulo, SP, Brasil), modelo Laboratory Mill 3100, para obtenção de farinhas que foram utilizadas para a realização das avaliações de difração de raios-X e cristalinidade relativa, propriedades de pasta e HMF. As farinhas foram acondicionadas em sacos de polipropileno com capacidade de 250g e mantidas em sala climatizada a 16°C até a realização das análises.

5.2.3 Caracterização das matérias-primas *in natura*

5.2.3.1 Perfil branquimétrico e colorimétrico

O perfil branquimétrico foi determinado em branquímetro Zaccaria (modelo MBZ-1, Indústria de Máquinas Zaccaria S/A, São Paulo, SP, Brasil), através dos parâmetros de brancura, transparência e polimento, fornecidos pelo equipamento, utilizando escala própria, em unidade de GBZ. O perfil colorimétrico dos grãos polidos foi determinado em um colorímetro (Minolta CR-400, 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). As mensurações de cor em todas amostras de grãos foram realizadas em um mesmo dia.

5.2.3.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados

Os grãos de arroz *in natura* foram descascados e aqueles que não tiveram sua casca removida após o descascamento (marinheiros) foram retirados manualmente.

Os grãos descascados foram então polidos em Engenho de Provas Zaccaria (Modelo PAZ-1-DTA, Zaccaria, São Paulo, SP, Brasil). O rendimento de grãos inteiros e quebrados foi obtido através da separação dos grãos inteiros e quebrados com auxílio de um *trieur* (cilindro alveolado) durante um minuto. O comprimento dos grãos inteiros e quebrados foi medido com auxílio de paquímetro digital (Mitutoyo, Santo Amaro, SP, Brasil) e foram considerados grãos inteiros e quebrados aqueles com comprimento superior e inferior a 4,5mm, respectivamente, conforme descrito nas Normas Brasileiras Oficiais para Classificação de arroz (BRASIL, 2009a). Os resultados foram expressos em percentagem (%). O percentual de grãos inteiros e quebrados foram calculados pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Rendimento de inteiros (\%)} = \left(\frac{\text{Peso (g) dos grãos inteiros polidos}}{\text{Peso (g) dos grãos com casca} - \text{peso (g) de grãos marinheiros}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimento de quebrados (\%)} = \left(\frac{\text{Peso (g) dos grãos quebrados polidos}}{\text{Peso (g) dos grãos com casca} - \text{peso (g) de grãos marinheiros}} \right) \times 100 \quad (3)$$

5.2.3.3 Grãos gessados

Os grãos gessados foram determinados de acordo com a IN MAPA 06/2009, ou seja, foram considerados grãos gessados aqueles que possuíam 100% de área gessada. Também os grãos foram classificados comercialmente como “barriga” e “barriguinha branca” sendo enquadrados como aqueles que apresentaram coloração opaca em 50 a 99% e 25 a 49% de sua área, respectivamente, conforme Polidoro et al. (2018). Os grãos barriga branca e barriguinha não são enquadrados como defeitos na IN MAPA 06/2009 (BRASIL, 2009a).

5.2.3.4 Composição centesimal

Para a composição centesimal foi determinado o teor de proteína bruta, lipídeos e cinzas, de acordo com os procedimentos descritos pela AOAC (2006). O teor de carboidratos foi determinado por diferença dos demais constituintes. O grau de umidade dos grãos de arroz foi determinado de acordo com o método oficial de análises de sementes preconizado pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 2009b).

5.2.3.5 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado pelo método de iodo descrito por McGrane, Cornell e Rix et al. (1998), com modificações. A curva padrão de amilose foi preparada usando amilose pura de batata (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Alemanha).

5.2.4 Avaliações no arroz parboilizado

5.2.4.1 Perfil branquimétrico e colorimétrico

O perfil branquimétrico e colorimétrico foi realizado conforme descrito no item 5.2.3.1.

5.2.4.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados

A renda e o rendimento de inteiros foram determinados como descrito no item 5.2.3.2.

5.2.4.3 Tempo de cocção

O tempo de cocção foi determinado de acordo com Juliano e Bechtel (1985). Colocou-se 150 mL de água destilada a 95°C em um béquer de 250 mL sobre uma chapa de aquecimento e adicionou-se, aproximadamente, 10g de arroz parboilizado, cobriu-se o béquer com um vidro de relógio e começou-se a medir o tempo de cocção. A partir de 10 minutos de cocção eram retiradas amostras de dez grãos a cada minuto e os grãos eram pressionados entre duas placas de vidro e observados sob luz polarizada. Quando 90% dos grãos estavam ausentes de translucidez o tempo de cocção foi registrado. Os resultados foram expressos em minutos.

5.2.4.4 Teor de Hidroximetilfurfural 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 homogeneizador de sangue (Modelo AP22, 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.

5.2.4.5 Rendimento gravimétrico e volumétrico de cocção

Os rendimentos volumétrico e gravimétrico do arroz após o cozimento foram realizados seguindo a metodologia descrita por Arns et al. (2014). O rendimento volumétrico e gravimétrico do arroz parboilizado foi medido pela diferença entre peso e volume, respectivamente, dos grãos antes e após a cocção. Pesaram-se as panelas de cocção, mediu-se o volume de 30 mL de grãos de arroz parboilizado em proveta graduada, pesou-se esse volume de grãos e transferiu-se para a panela. Adicionou-se água fervida na proporção de 3 vezes o volume de arroz, ou seja, 90 mL (medido em proveta). O arroz foi cozido, em fogo médio, em chapa de aquecimento até a identificação de ausência total de água no fundo da panela. Retirou-se a amostra da chapa e esperou-se o tempo de 30 minutos até esfriar. Para o rendimento gravimétrico pesou-se o conjunto panela mais arroz cozido e realizou-se o cálculo da equação 4. Já para o rendimento volumétrico, mediu-se, com o auxílio de um paquímetro, o volume final do arroz cozido em cinco pontos diferentes na panela (com base na altura dos grãos dentro da panela e no diâmetro da panela) e realizou-se o cálculo da equação 5. Os resultados foram expressos em porcentagem (%). Observação: esta análise foi realizada na amostra bruta (com grãos inteiros e quebrados). O percentual de grãos quebrados em todos os tratamentos é apresentado na Tabela 6.

$$Rg (\%) = \left(\frac{Pf}{Pi} \right) \times 100$$

Rg = Rendimento gravimétrico (%);

Pf = Peso final do arroz cozido (g);

Pi = Peso inicial do arroz cru (g).

(4)

$$Rv (\%) = \left(\frac{Vf}{Vi} \right) \times 100$$

Rv = Rendimento volumétrico (%);

Vf = Volume final do arroz cozido (cm³);

Vi = Volume inicial do arroz cru (cm³).

(5)

5.2.4.6 Difração de raio-X cristalinidade relativa

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance (Bruker Corporation, USA). A região de varredura de difração variou entre 5° e 45° com uma voltagem alvo de 15 kV, corrente de 40mA e comprimento de onda (λ): 1,5418 Å. A cristalinidade relativa (CR) foi calculada como descrito por Rabek (1980), usando a equação: $RC (\%) = [Ac / (Ac + Aa)] \times 100$, onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa no difratograma de raios-X.

5.2.4.7 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos grãos parboilizados foram 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: pico de viscosidade, viscosidade de quebra e final, retrogradação e temperatura de pasta.

5.2.4.8 Isotermas de hidratação com aminoácidos

As isotermas de hidratação com aminoácidos foram realizadas apenas nos tratamentos em que houve redução de HMF e foi avaliado o comportamento de absorção da solução de aminoácidos pelos grãos na mesma temperatura selecionada nas isotermas de hidratação com água (parboilização convencional) (Figura 9). Foi extrapolado o tempo de imersão em 1,5 horas com a solução de aminoácidos.

5.2.5 Análise estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA, $P < 0,05$) e quando significativo as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) para determinar os efeitos de significância de aminoácidos e genótipos e pelo teste t ($P < 0,05$) para determinar os efeitos da dose. Foi realizada a análise de correlação de Pearson entre a brancura e o teor de HMF do arroz parboilizado, utilizando o programa SAS.

6. Resultados e Discussão

6.1 Avaliações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), e aspartato (ASP) como possíveis agentes no controle do escurecimento no processo de parboilização

6.1.1 Aparência, grau de brancura e perfil colorimétrico de grãos de arroz parboilizado polido do genótipo IRGA 424 RI submetido ao tratamento com 5 aminoácidos na etapa de encharcamento

A aparência dos grãos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, do genótipo Irga 424 RI, estão apresentados na Figura 10.

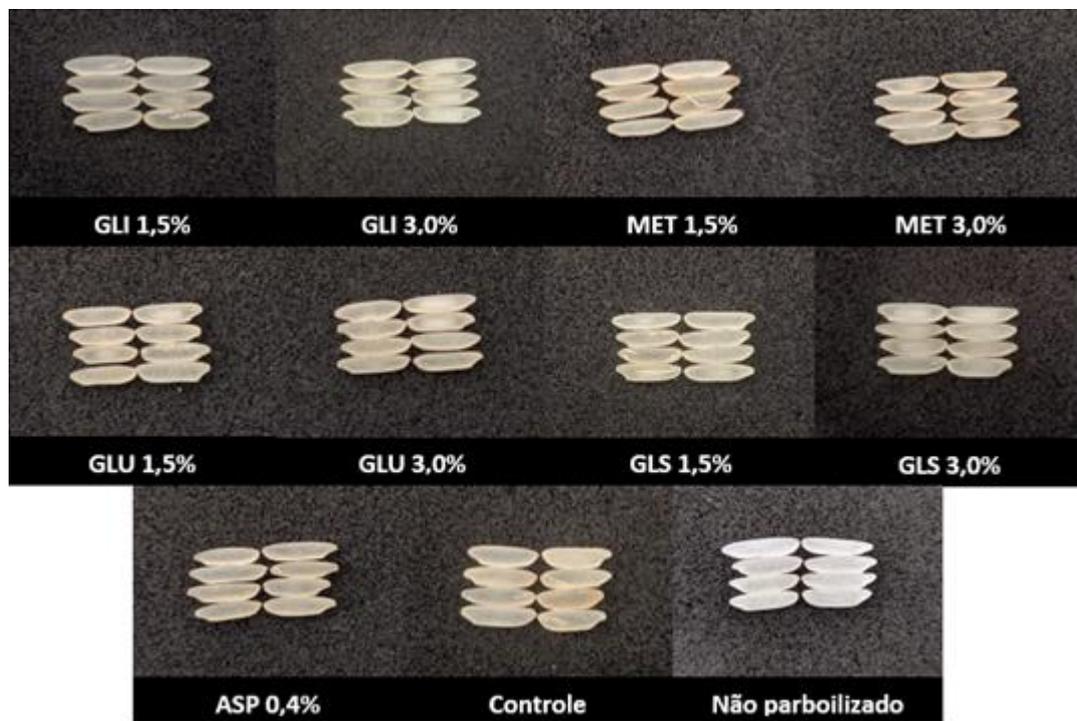


Figura 10 - Grãos de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), aspartato (ASP) e *in natura* do genótipo Irga 424 RI.

Os grãos de arroz tratados com os aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) apresentaram coloração mais clara e menor intensidade de coloração amarela comparados ao tratamento controle (Figura 10). As amostras parboilizadas com metionina (MET), glutamina (GLU) e aspartato (ASP) também apresentaram grãos com coloração mais clara, porém as alterações de cor foram mínimas e essas diferenças nos parâmetros de cor entre todos os tratamentos eram dificilmente observáveis ao olho humano.

Os grãos de arroz parboilizados com menor concentração de aminoácidos apresentaram-se mais translúcidos em relação aos grãos tratados com 3,0% de

aminoácidos. Nesses grãos, foram observados pontos opacos, semelhantes aos grãos gessados, decorrentes da gelatinização incompleta do amido, o que pode ter influenciado no aumento da brancura do arroz. Já foi reportado que a presença de grãos gessados e/ou de coloração escura prejudicam a medição da brancura do arroz (BERGMAN, 2019).

Os aminoácidos utilizados no presente estudo são classificados em três grupos, dependendo de sua polaridade: 1) aminoácido polar ácido: ácido L-aspártico, L-glutamato de sódio; 2) aminoácido apolar: glicina e metionina; e 3) aminoácido neutro: L-glutamina. Apesar disso, todos os aminoácidos utilizados apresentaram comportamento semelhante na aparência dos grãos parboilizados quando utilizados no mesmo nível de concentração. Pode-se inferir que os aminoácidos na maior concentração dificultaram a absorção de água pelos grãos. O uso de aminoácidos carregados em amido de arroz e amido de batata pode causar um aumento na temperatura de gelatinização (LIANG e KING, 2003; ITO et al., 2006b), o que pode ter influenciado no aparecimento de pontos de amido não completamente gelatinizado nos grãos de arroz do presente estudo. A adição de aminoácidos ácidos aumenta significativamente a temperatura de gelatinização, porque o tratamento com ácido ataca preferencialmente as regiões amorfas nos grânulos. Conseqüentemente, o amido tratado com ácido gelatiniza a uma temperatura mais elevada.

A brancura dos grãos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, do genótipo Irga 424 RI estão apresentados na Figura 11.

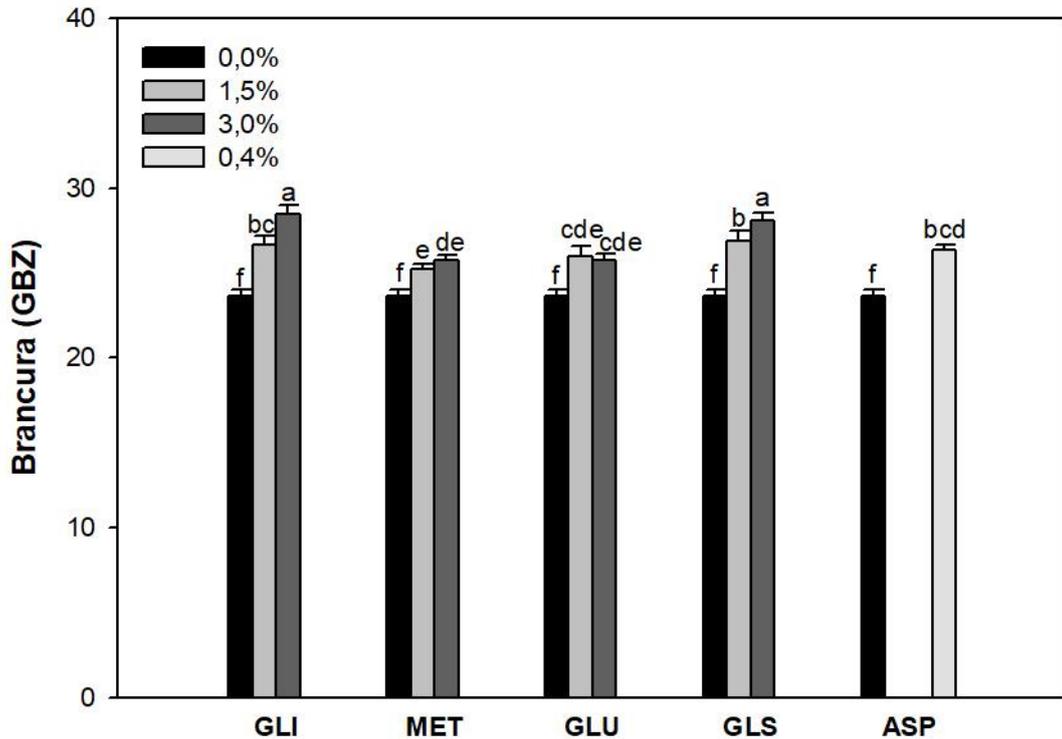


Figura 11 - Brancura de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS) e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI. Barras acompanhados por letras diferentes indicam médias que diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

No processo de parboilização o arroz desenvolve uma coloração escura, principalmente como resultado da RM, e isso é considerado um atributo de qualidade negativo (LAMBERTS et al., 2006b). Logo, a eficácia das moléculas investigadas em evitar a ocorrência da RM foi inicialmente verificada através dos parâmetros de brancura e perfil colorimétrico do arroz (Figura 11 e Tabela 3).

O arroz de coloração clara foi obtido utilizando glicina e glutamato de sódio, em ambas concentrações (Figura 11). A metionina, a glutamina e o aspartato não se mostraram agentes anti-escurecimento nos níveis estudados, uma vez que a brancura e os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) sofreram alterações muito pequenas no arroz parboilizado com esses produtos químicos em relação ao tratamento controle. Glicina e glutamato de sódio, na concentração mais elevada (3,0%), promoveram um aumento de 20% e 18% na brancura, respectivamente.

Já foi reportado que aminoácidos e tripeptídeos são excelentes inibidores de escurecimento para aplicação no processo de parboilização do arroz, entretanto seu efeito é dependente da estrutura do aminoácido utilizado (VILLANOVA et al., 2017).

Resultados semelhantes foram observados por Goebel et al. (2020) que reportaram que dentre os ácidos orgânicos tartárico, láctico e cítrico esse último, nas concentrações mais elevadas (0,6 e 0,8%), apresentou a melhor ação como inibidor de escurecimento no processo de parboilização do arroz, com aumentos de brancura de até 26%.

A glicina pode inibir o escurecimento do tipo Maillard, por ser um dos aminoácidos mais reativos na RM (ASHOOR e ZENT, 1984) e reagir prontamente com α -dicarbonilos (PILOTY e BALTES, 1979). O glutamato de sódio também pode diminuir o escurecimento na RM por uma série de mecanismos que envolvem a redução do pH da solução de encharcamento, inibindo a ocorrência da RM (WU et al, 2011; GOEBEL et al., 2020) e/ou pela formação de compostos Amadori mais estáveis (RUFÍÁN-HENARES e PASTORIZA, 2016). Assim, os aminoácidos adicionados no processo de parboilização podem competir com os aminoácidos presentes na matriz do arroz e gerar um menor grau de escurecimento dos grãos (Figura 11).

O perfil colorimétrico dos grãos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, do genótipo Irga 424 RI, estão apresentados na Figura 12. O valor de L^* variou de 63,84 a 60,70, respectivamente para o tratamento GLS 3,0% e controle; a coordenada b^* variou de 17,55 a 19,32 para o tratamento GLS 3,0% e o controle, respectivamente, mostrando, logo, tendência à coloração amarelada; enquanto o a^* variou de -0,39 a -1,06 para o tratamento controle e ASP 0,4%, respectivamente, mostrando, assim, tendência à coloração esverdeada (Figura 12). Comparando à parboilização convencional (controle), o uso dos aminoácidos propiciou menores valores das coordenadas a^* e b^* e maiores valores de L^* , este último com exceção do arroz tratado com a maior concentração de metionina e ambas concentrações de glutamina, indicando uma coloração mais clara dos grãos parboilizados com aminoácidos.

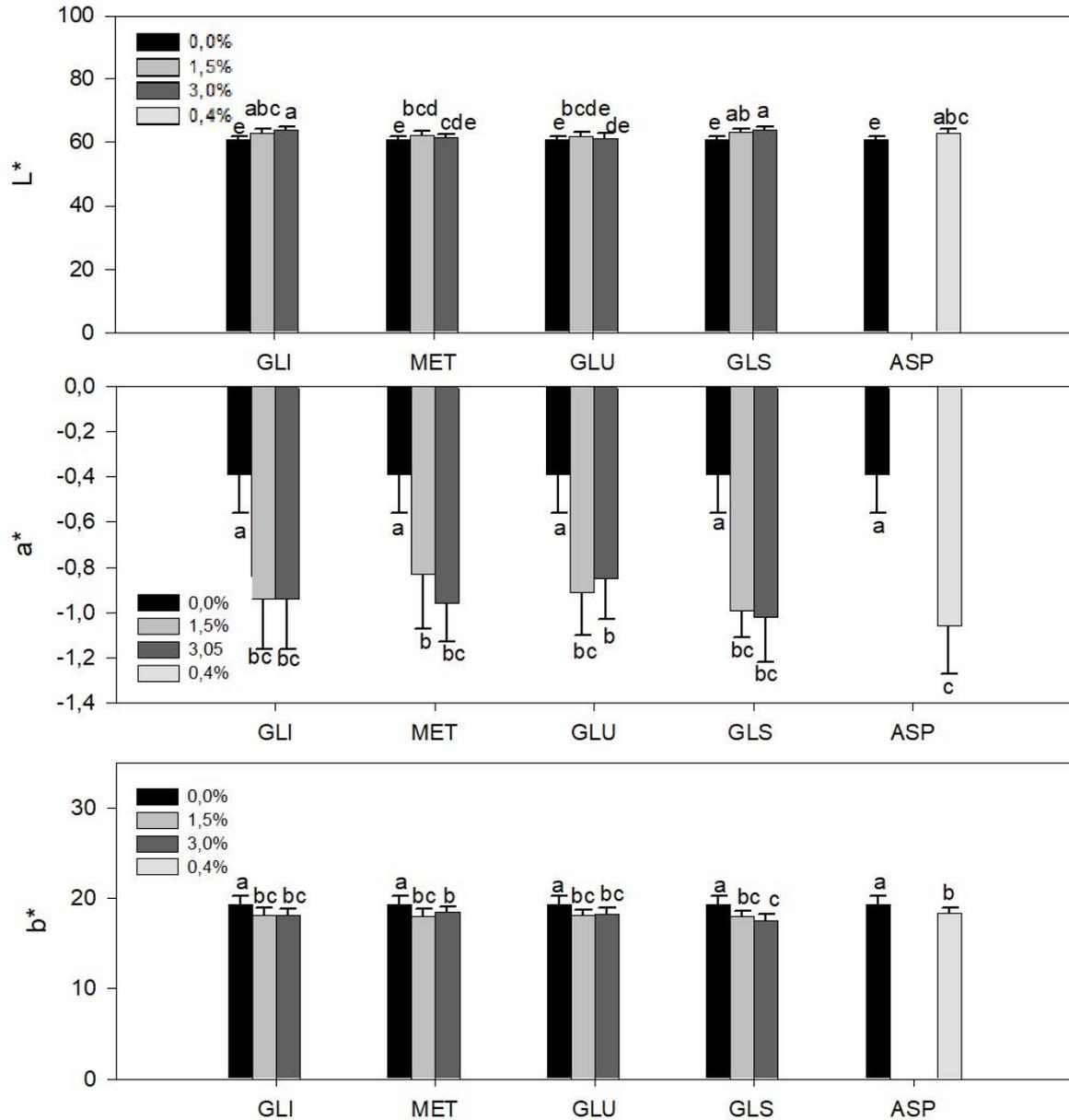


Figura 12 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), aspartato (ASP), glutamato de sódio (GLS) e glutamina (GLU) no genótipo Irga 424 RI. Barras acompanhados por letras diferentes indicam médias que diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os grãos tratados com glicina e glutamato de sódio, em ambas concentrações, e aspartato apresentaram elevada luminosidade em relação aos demais tratamentos. O aspartato, apesar da baixa concentração utilizada, foi eficiente em aumentar a luminosidade dos grãos nos mesmos níveis que os aminoácidos glicina e glutamato de sódio. Os grãos tratados com glicina e glutamato de sódio, independente da concentração utilizada, não apresentaram diferença estatística na luminosidade, estando em desacordo com os resultados de brancura (Figura 11).

O processo de parboilização do arroz já foi relatado por diminuir a luminosidade (L^*) e aumentar o amarelecimento (b^*) e a vermelhidão (a^*) dos grãos (LAMBERTS et

al., 2006a; LAMBERTS et al., 2006b; LAMBERTS et al., 2008). Entretanto, a diferença total de cor do arroz é dependente da severidade da etapa de gelatinização no processo de parboilização e aumenta com o aumento do conteúdo de umidade após a imersão dos grãos (LAMBERTS et al., 2006b). Logo, uma possível explicação para a coordenada a^* ter apresentado tendência à coloração esverdeada pode ser devido à menor umidade após a etapa de encharcamento no arroz parboilizado com aminoácidos, o que foi evidenciado pelos maiores valores de a^* nesses tratamentos.

Villanova et al. (2017) relataram o aumento da luminosidade do arroz parboilizado tratado com glicina e glutatona reduzida, porém, diferentemente dos resultados do presente estudo, a coordenada a^* mostrou tendência a coloração vermelha e o uso dos inibidores de escurecimento aumentaram a cor amarela dos grãos. Ainda, a cisteína, nos níveis de estudados, não foi eficiente em retardar as reações de escurecimento dos grãos, uma vez que os grãos tratados com esse aminoácido exibiram teores de brancura similar aos grãos não tratados.

6.1.2 Rendimento de grãos inteiros e quebrados e tempo de cocção de grãos de arroz parboilizado polido do genótipo IRGA 424 RI submetido ao tratamento com 5 aminoácidos na etapa de encharcamento

Os percentuais de grãos inteiros e quebrados de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, do genótipo Irga 424 RI, estão apresentados na Figura 13A e B, respectivamente. O rendimento de grãos inteiros é um parâmetro importante na qualidade do arroz e o seu aumento é desejável devido ao seu maior valor no mercado (BASSINELLO, DE CASTRO e BORBA, 2020; PROM-U-THAI e RERKASEM, 2020). Além disso, a baixa lixiviação de amilose na cocção tornam os grãos inteiros menos pegajosos após o cozimento, com efeito resultante na aceitação do consumidor (VANIÉR et al., 2015).

O percentual de grãos inteiros, que variou entre 67,76 a 71,52%, não diferiu estatisticamente entre todos os tratamentos (Figura 13A), entretanto mesmo mudanças de um ponto percentual nesse parâmetro apresentam grandes reflexos industrialmente, em elevada quantidade de grãos. Os aminoácidos glicina e aspartato não alteraram significativamente o percentual de grãos inteiros. Já, dependendo da concentração dos aminoácidos metionina e glutamato de sódio houve modificação do rendimento de grãos inteiros, apesar de não diferir estatisticamente. A metionina a

3,0% aumentou o rendimento de inteiros enquanto o glutamato de sódio, também na maior concentração, diminuiu o rendimento de inteiros.

Já foi reportado que condições suaves de parboilização proporcionam grãos com maior brancura, porém com menor rendimento de inteiros, devido ao menor grau de gelatinização do amido e maior presença de grãos não completamente gelatinizados (ELIAS, OLIVEIRA e VANIER, 2015; LAMBERTS et al., 2008; LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016; VILLANOVA et al., 2020). O percentual de grãos quebrados somente aumentou quando se utilizou a glicina e glutamato de sódio, na maior concentração, e glutamina, na menor concentração (Figura 13B).

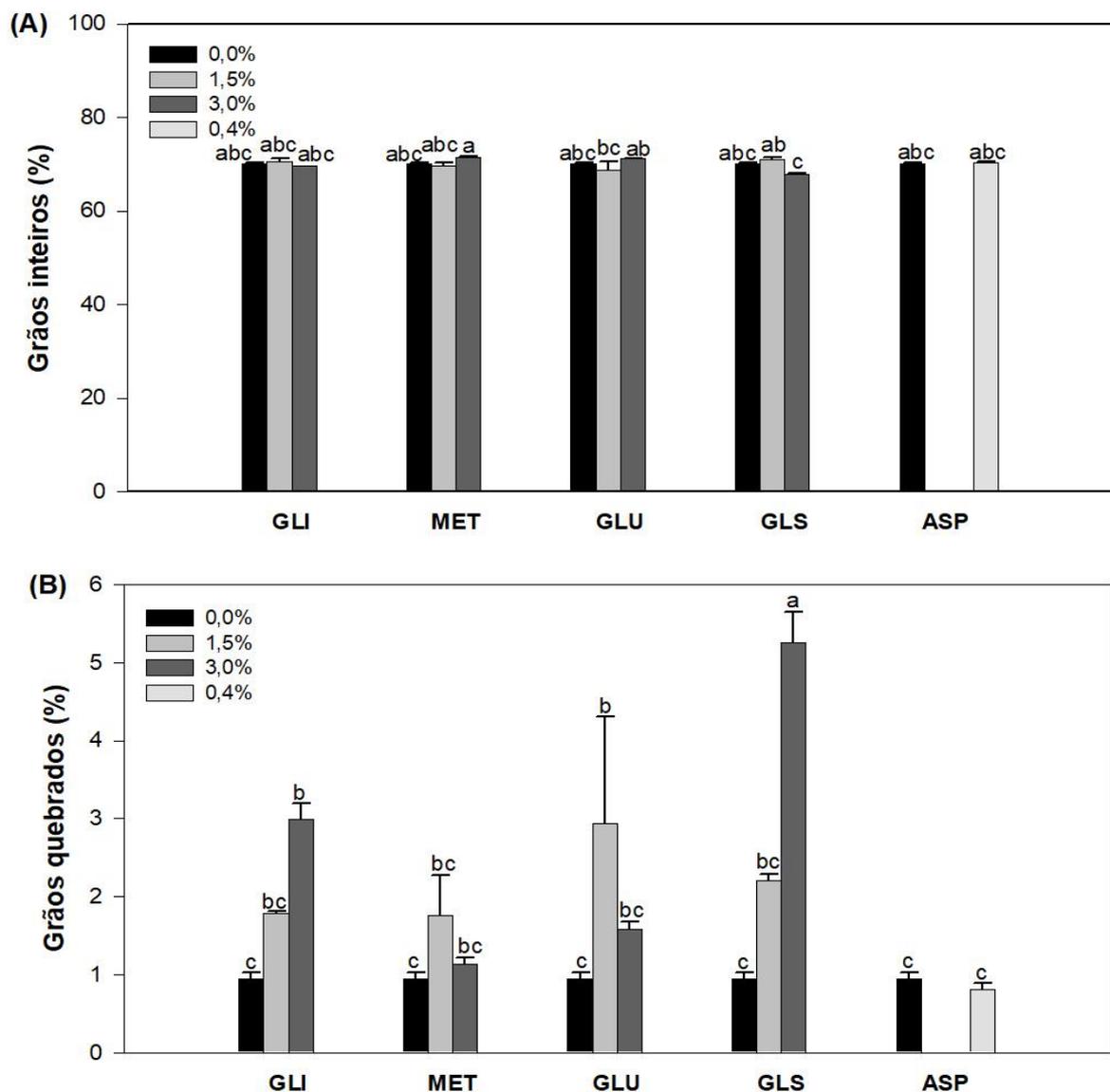


Figura 13 - Percentual de grãos inteiros (A) e quebrados (B) de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS) e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI. Barras acompanhados por letras diferentes indicam médias que diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

O tempo de cocção de arroz parboilizado com aminoácidos, nas diferentes concentrações, do genótipo Irga 424 RI, estão apresentados na Figura 14. O tempo de cocção também foi influenciado tanto pela estrutura do aminoácido quanto pela sua concentração (Figura 14). Os grãos tratados com aspartato e glutamina não alteraram seu comportamento de cocção. Já os aminoácidos glicina, metionina e glutamato de sódio, na menor concentração, reduziram o tempo de cocção dos grãos.

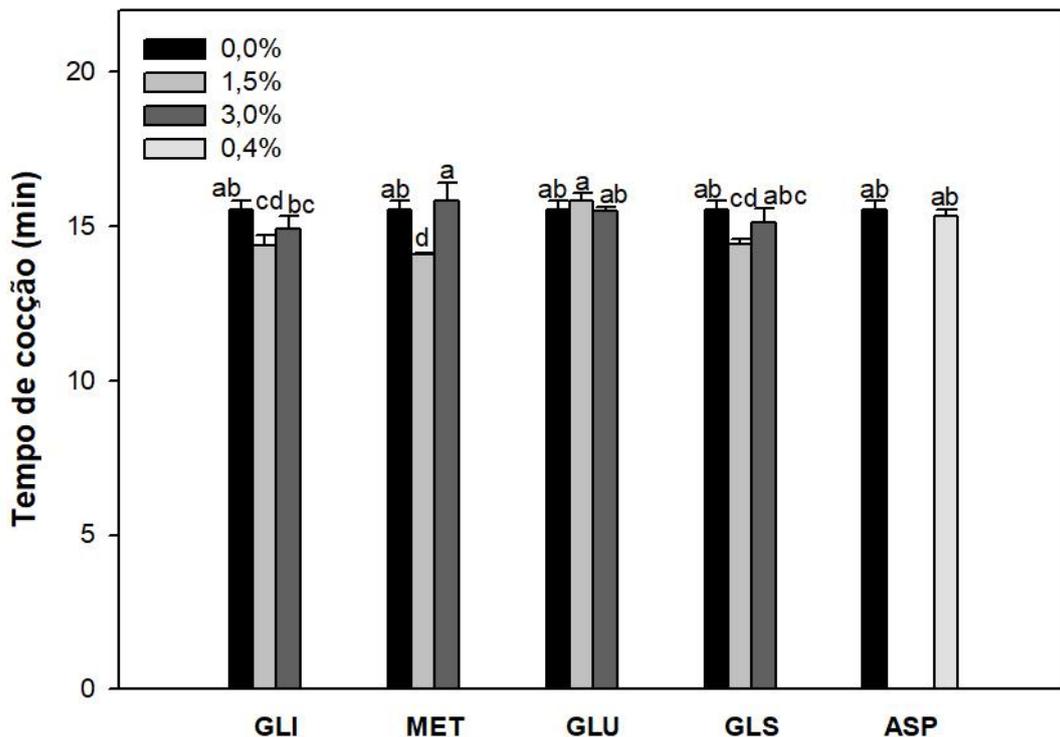


Figura 14 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI), metionina (MET), glutamina (GLU), glutamato de sódio (GLS), e aspartato (ASP) do genótipo Irga 424 RI. Barras acompanhadas por letras diferentes indicam médias que diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Geralmente, maiores quantidades de grãos quebrados resultam em menores tempos de cocção. Desse modo, esperava-se uma diminuição no tempo de cocção dos grãos em função do tratamento com glicina e glutamato de sódio, na maior concentração, uma vez que o percentual de grãos quebrados (Figura 13B) aumentou. Entretanto, houve redução do tempo de cocção nesses tratamentos, na menor concentração, apenas. Ao contrário, a glutamina, que propiciou também maiores teores de grãos quebrados, não promoveu alterações no tempo de cocção e a metionina, que não diferiu nos teores de grãos quebrados, propiciou também menor tempo de cocção, na menor concentração.

Com isso, pode-se concluir que possivelmente aumentou o percentual de grãos quebrados nas maiores concentrações dos aminoácidos glicina e glutamato de sódio devido ao menor grau de gelatinização desses tratamentos. Ainda, por alguma razão não identificada, a adição de altos níveis dos produtos químicos estudados pode ter clivado as ligações dissulfeto entre as subunidades α e β -glutelina, o que pode ter favorecido a formação de uma estrutura mais fraca no arroz parboilizado (VILLANOVA et al., 2017).

Villanova et al. (2017) reportaram que o uso de glicina, em todas as concentrações estudadas e glutatona reduzida, somente em maiores concentrações (1,0 e 2,0%), promoveram o aumento de grãos quebrados do genótipo Puitá Inta CL. Os autores associaram esse resultado à menor umidade dos grãos, maior extratibilidade das subunidades α e β glutelina, bem como proteínas de baixo peso molecular nesses tratamentos. Além disso, o uso de glicina não alterou o tempo de cocção, porém a glutatona reduzida promoveu um efeito decrescente no tempo de cocção com o aumento de sua concentração.

Vanier et al. (2015) verificaram uma diminuição de 19,4% do tempo de cocção quando foram utilizadas as maiores concentrações (0,8 e 1,0%) de bissulfito de sódio. Os autores atribuíram esse resultado ao aumento da solubilidade da proteína e enfraquecimento da matriz proteína-amido, através da clivagem das ligações dissulfeto pelas moléculas de bissulfito de sódio. Também, foi verificada uma elevação de grãos quebrados para níveis similares ao arroz não parboilizado, sobretudo nas maiores concentrações (0,8 e 1,0%) de bissulfito de sódio.

Goebel et al. (2020) relataram a diminuição do tempo de cocção de arroz tratado com ácidos orgânicos, na maior concentração (0,8%). Os autores associaram esse resultado ao aumento da capacidade de intumescimento do amido, à desnaturação das proteínas pela mudança no pH e à destruição das paredes das células do arroz. Entretanto, apesar da diminuição do tempo de cocção, houve aumento do rendimento de grãos inteiros em todas as concentrações de ácidos orgânicos.

6.2 Qualidade do arroz dos genótipos IRGA 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL parboilizados com uso dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) na etapa de encharcamento

Com os resultados preliminares dos efeitos dos aminoácidos no genótipo Irga 424 RI foram escolhidos apenas os dois aminoácidos mais eficientes em promover a melhora da cor dos grãos para aplicação em mais dois genótipos de arroz, Guri Inta CL e Titan CL, e realizar demais avaliações. Com isso, foram escolhidos os aminoácidos glicina e glutamato de sódio, uma vez que estes foram mais eficientes em promover arroz de coloração mais clara. Além disso, esses aminoácidos, na menor concentração reduziram o tempo de cocção dos grãos e, na maior concentração, aumentaram o rendimento de grãos quebrados, apesar de não terem alterado o rendimento de grãos inteiros.

6.2.1 Aparência, grau de brancura e perfil colorimétrico

A aparência dos grãos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, dos genótipos Guri Inta CL e Titan CL, está apresentada na Figura 15.

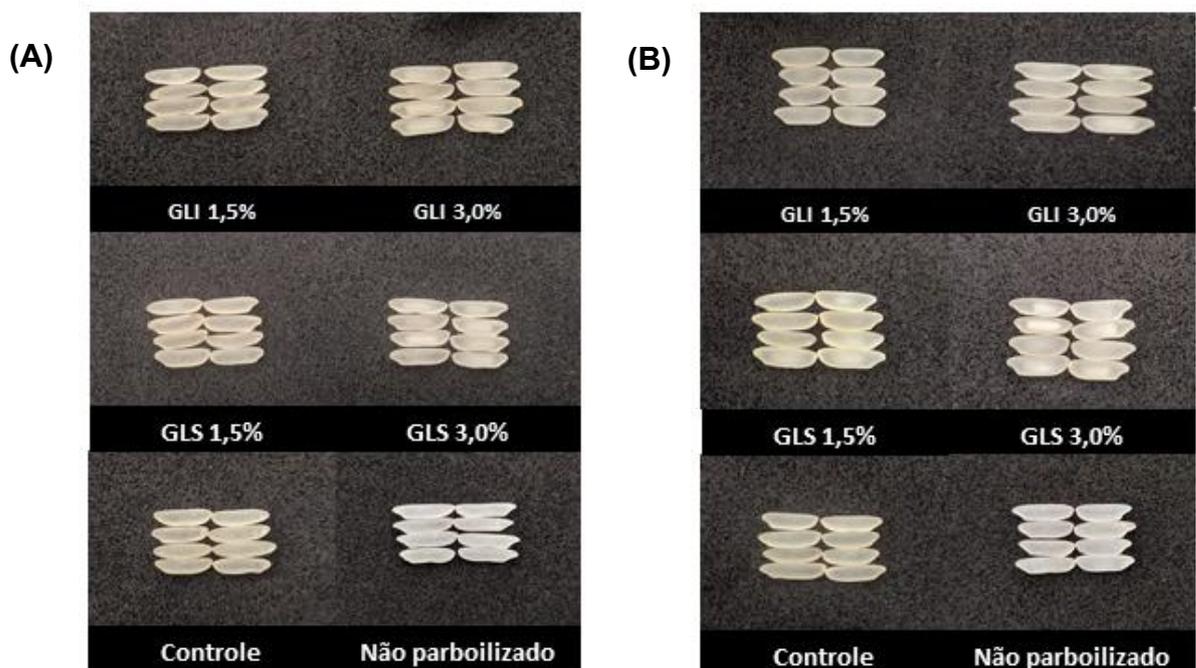


Figura 15 - Grãos de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) e *in natura* dos genótipos Guri Inta CL (A) e Titan CL (B).

Os grãos tratados com os aminoácidos, nos dois genótipos, de forma geral, apresentaram coloração mais clara, evidenciada pela maior brancura dos grãos, e

menor intensidade de coloração amarela comparado ao tratamento controle, porém essas diferenças nos parâmetros de cor entre os tratamentos eram dificilmente observáveis ao olho humano (Figura 15). Entretanto, o mesmo comportamento do genótipo Irga 424 RI foi observado para os genótipos Guri Inta CL e Titan CL, em que com o aumento da concentração de aminoácido proporcionou o aparecimento de pontos opacos de amido não completamente gelatinizado nos grãos. O mecanismo de ação dos aminoácidos é o aumento da temperatura de gelatinização do arroz tratado com aminoácidos, como já relatado para o genótipo Irga 424 RI (pág. 54).

A brançura dos grãos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, de três genótipos de arroz, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Brançura (GBZ) de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional (controle) e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	Brançura (GBZ)	
		GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	23,68±0,32 Cb	23,68±0,32 C
	1,5%	26,63±0,55 Bb ^{ns}	26,88±0,58 Ba
	3,0%	28,48±0,53 Ab ^{ns}	28,12±0,39 Ac
Guri Inta CL	0,0%	25,13±0,42 Ca	25,13±0,42 B
	1,5%	25,82±0,30 Bc ^{ns}	25,45±0,68 Bb
	3,0%	29,22±0,53 Ab ^{ns}	30,20±1,24 Ab
Titan CL	0,0%	25,67±0,37 Ca	25,67±0,37 B
	1,5%	31,20±0,25 Ba*	25,90±0,28 Bb
	3,0%	33,53±0,52 Aa*	32,58±0,52 Aa

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste t ($P < 0,05$) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura "ns" significa não significativo.

Todos os tratamentos aumentaram a brançura do arroz e, ainda, esse aumento foi proporcional a concentração da dose de aminoácido, com exceção do tratamento GLS 1,5%, nos genótipos Guri Inta CL e Titan CL, que apresentou valores de brançura semelhante ao arroz não tratado (controle) e, com isso, não foi eficiente em retardar a RM (Tabela 3). O aumento de brançura mais pronunciado chegou em até 30% no tratamento GLI 1,5% no genótipo Titan CL. A dose de aminoácidos foi significativa apenas no genótipo Titan CL, com a glicina, em ambas concentrações, mostrando os maiores valores de brançura.

O perfil colorimétrico dos grãos de arroz parboilizados com aminoácidos, em diferentes concentrações, de três genótipos de arroz, estão apresentados na Tabela 4.

A glicina aumentou a luminosidade do arroz e esse aumento foi proporcional a sua concentração, com exceção do genótipo Guri Inta CL em que apenas na maior dose houve aumento da luminosidade, sendo mais eficiente que o glutamato de sódio (Tabela 4). Esse aumentou a luminosidade apenas na sua maior concentração nos genótipos Guri Inta CL e Titan CL e, no genótipo Irga 424 RI, nas duas concentrações, porém no mesmo nível.

A glicina, em ambas concentrações, reduziu a coordenada a^* nos três genótipos estudados, mas apenas no genótipo Guri Inta CL a redução de a^* foi proporcional ao aumento da dose. Já, com o uso de glutamato de sódio houve diminuição dos valores de a^* apenas no genótipo Irga 424 RI e, na maior dose, no genótipo Titan CL.

Houve redução dos valores da coordenada b^* quando o arroz foi tratado com a glicina, nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL. Entretanto, não foi observada relação dos valores de b^* com o aumento da dose de aminoácido. Já com o glutamato de sódio houve diminuição apenas no genótipo Irga 424 RI e, na maior dose, no genótipo Titan CL.

Com esses resultados é possível afirmar que a cor dos grãos parboilizados é influenciada pelo genótipo (VILLANOVA et al., 2020; LEETHANAPANICH, MAUROMOUSTAKOS e WANG, 2016) e estrutura e concentração de aminoácido utilizado no processo de parboilização do arroz (VILLANOVA et al., 2017). Isso pode estar relacionado com a composição físico-química do genótipo, particularmente com o teor de proteínas e carboidratos do arroz, que são substratos para a RM e com a natureza (grau de reatividade) do aminoácido.

O genótipo Titan CL com ambas concentrações de glicina e na maior concentração de glutamato de sódio apresentou os maiores valores de brancura, comprovando parcialmente a hipótese desse estudo de que cultivares com menor teor de proteínas resultariam em arroz parboilizado mais claro. Apenas o tratamento com glutamato de sódio, na menor concentração, apresentou maiores teores de brancura para a cultivar Irga 424 RI, que possuía maiores teores de proteínas. O genótipo Guri Inta CL que também possuía os menores teores de proteínas (Tabela 10, apêndices) apresentou grãos mais escuros comparados ao genótipo Titan CL.

Tabela 4 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	L		a*		b*	
		GLI	GLS	GLI	GLS	GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	60,70±1,25 Cb	60,70±1,25 B	-0,39±0,17 Aa	-0,39±0,17 A	19,32±0,96 Aa	19,32±0,96 A
	1,5%	62,79±1,49 Bb ^{ns}	63,08±1,05 Aa	-0,94±0,22 Ba ^{ns}	-0,99±0,12 Bb	18,05±0,86 Ba ^{ns}	18,02±0,60 Ba
	3,0%	63,83±1,10 Ac ^{ns}	63,84±1,08 Ab	-0,94±0,22 Ba ^{ns}	-1,02±0,20 Ba	18,14±0,70 Ba*	17,55±0,67 Ba
Guri Inta CL	0,0%	61,31±1,64 Bb	61,31±1,64 B	-0,89±0,17 Ac	-0,89±0,17 A	17,68±0,85 Bb	17,68±0,85 A
	1,5%	62,29±0,97 Bb*	61,57±1,13 Bb	-1,08±0,14 Bb*	-0,90±0,20 Ab	18,27±0,68 Aa ^{ns}	18,00±0,91 Aa
	3,0%	65,97±1,54 Ab*	64,85±1,64 Ab	-1,25±0,16 Cb*	-1,02±0,22 Aa	17,85±0,51 ABa ^{ns}	17,60±0,69 Aa
Titan CL	0,0%	62,57±1,06 Ca	62,57±1,06 B	-0,58±0,22 Ab	-0,58±0,22 A	18,86±0,84 Aa	18,86±0,84 A
	1,5%	64,92±1,48 Ba*	62,81±0,90 Ba	-1,31±0,12 Bc*	-0,71±0,15 Aa	15,31±0,43 Bb*	18,46±0,76 Aa
	3,0%	68,29±1,50 Aa ^{ns}	67,60±1,55 Aa	-1,30±0,13 Bb ^{ns}	-1,38±0,12 Bb	15,46±0,63 Bb ^{ns}	15,44±0,48 Bb

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey (P < 0,05). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P < 0,05) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t (P < 0,05) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura “ns” significa não significativo.

6.2.2 HMF

Os teores de HMF livre dos diferentes genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teores de hidroximetilfurfural livre (HMF) em arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	HMF livre (ppm)	
		GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	27,29±0,00 ABa	27,29±0,00 A
	1,5%	28,80±0,00 Aa ^{ns}	27,54±0,00 Aa
	3,0%	25,02±0,00 Ba*	22,24±0,00 Ba
Guri Inta CL	0,0%	22,84±0,00 Ab	22,84±0,00 A
	3,0%	22,52±0,00 Ab ^{ns}	23,91±0,00 Aa
Titan CL	0,0%	23,77±0,00 Bb	23,77±0,00 A
	1,5%	24,40±0,00 Bb*	20,97±0,00 Bb
	3,0%	27,00±0,00 Aa*	23,28±0,00 Aa

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey ($P < 0,05$), exceto no genótipo Guri Inta CL que foi aplicado o teste-t. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos, exceto para os aminoácidos na dose 1,5% em que foi aplicado o teste-t. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t ($P < 0,05$) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura "ns" significa não significativo.

Os teores de HMF no arroz parboilizado com aminoácidos foram dependentes da estrutura do aminoácido, concentração e genótipo. Apenas o glutamato de sódio foi capaz de reduzir a formação de HMF (Tabela 5). No genótipo Irga 424 RI, na maior dose, houve redução em 18% da formação de HMF enquanto que no genótipo Titan CL, na menor dose, reduziu em 11% a formação desse produto intermediário da RM. É importante salientar que o tratamento GLS 1,5%, no genótipo Titan CL, mesmo reduzindo a formação de produtos intermediários da RM, não teve efeito sobre a cor do arroz parboilizado (Tabela 3). É hipotetizado que em níveis elevados de glutamato de sódio, na cultivar Irga 424 RI, a formação de precursores de Maillard pode ser inibida, levando a grãos de arroz de coloração mais clara.

Os teores semelhantes de HMF livre no arroz parboilizado com os aminoácidos em comparação ao tratamento controle nos três genótipos é um indicativo de que foram formados produtos avançados de Maillard apesar de, mesmo na menor concentração dos aminoácidos, de forma geral, terem aumentado a brancura e a luminosidade e terem diminuído as variáveis a^* e b^* nos grãos. Esses resultados

podem estar relacionados a aparência dos grãos, em que a menor gelatinização das amostras interfere na análise de brancura, propiciando grãos de coloração mais clara, contudo, sem beneficiar rotas de compostos de coloração menos escura com o uso de aminoácidos.

A extensão da RM, especialmente em arroz parboilizado, pode ser avaliada pela quantificação dos níveis de açúcares redutores, furosina e HMF (RUFÍAN-HENARES e PASTORIZA, 2016; LAMBERTS et al., 2008). Como um dos produtos intermediários mais importantes da RM, o HMF é produzido sob condições ácidas ou fracamente ácidas (CHEN et al., 2019). Geralmente, condições de parboilização amenas favorecem a formação de furosina, que é um precursor de Maillard formado nos estágios iniciais da reação, enquanto as condições de parboilização intermediárias e severas favorecem a via de Amadori e a formação de produtos das rotas intermediárias da RM, como o HMF (LAMBERTS et al., 2008).

Resultados contrários aos obtidos nesse estudo foram observados por Villanova et al. (2017) onde a glicina, em todos os níveis estudados (0,1, 0,5, 1,0 e 2,0%) e a glutatona reduzida (1,0 e 2,0%) diminuíram os teores de HMF livre em arroz parboilizado do genótipo Puitá Inta CL. Já, os menores níveis (0,1% e 0,5%) de glutatona reduzida não reduziram o teor de HMF livre e refletiram em arroz parboilizado mais escuro.

Resultados similares foram obtidos por Chen et al. (2019) que reportaram que tanto a formação de HMF quanto o nível de escurecimento em soluções modelo de soja embebida em vinagre estavam relacionados com a intensidade de escurecimento dos aminoácidos na RM estudada anteriormente (ASHOOR e ZENT, 1984). No presente estudo também pode-se relacionar a formação de HMF com a ordem de reatividade dos aminoácidos na RM. Assim, a glicina, de alto grau de reatividade, propiciou maior formação de HMF, porém menor grau de escurecimento do arroz e o glutamato de sódio, de baixa reatividade, apresentou menor formação de HMF dependendo do genótipo e concentração e maior grau de escurecimento comparado à glicina.

No presente estudo não foi verificada correlação significativa ($p > 0,05$) entre a brancura do arroz parboilizado e os níveis de HMF livre em todos os genótipos estudados. Porém, outros estudos relataram a correlação entre os níveis de HMF e a intensidade de escurecimento (CAPUANO et al., 2008; CAPUANO e FOGLIANO, 2011; CAPUANO et al., 2009).

6.2.3 Rendimento de grãos inteiros e quebrados

O percentual de grãos inteiros e quebrados de três genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, estão apresentados na Tabela 6.

Maiores rendimentos de grãos inteiros estão diretamente associados ao processo de gelatinização e retrogradação do amido, que ocorrem no processo de parboilização e forma uma estrutura mais dura e resistente no arroz parboilizado. Nesse, ocorre a desestruturação parcial ou total dos grânulos de amido, pela desordem das estruturas semicristalinas e amorfas (ROCKEMBACH et al., 2019; VILLANOVA et al., 2017). Apesar do amido ser o principal responsável pelas características de absorção de água e de parboilização do arroz, a matriz proteica também pode interferir (VILLANOVA et al., 2017).

O rendimento de grãos inteiros aumentou somente com o uso do aminoácido glicina em 2,03 e 1,46 pontos percentuais, na menor e maior concentração, respectivamente, no genótipo Titan CL (Tabela 6). Já com o uso do aminoácido glutamato de sódio, na maior dose, teve efeitos contrários no rendimento de grãos inteiros, dependendo do genótipo. No genótipo Irga 424 RI houve diminuição em 2,30 pontos percentuais enquanto que no genótipo Titan CL aumentou em 2,44 pontos percentuais.

O percentual de grãos quebrados foi dependente do genótipo, estrutura e dose de aminoácido (Tabela 6). No genótipo Irga 424 RI houve aumento do percentual de grãos quebrados com o uso de ambos aminoácidos e esse aumento foi proporcional a dose de aminoácido. No genótipo Titan CL aumentou com o uso de glutamato de sódio, na maior concentração, apenas. No genótipo Guri Inta CL não houve aumento do percentual de grãos quebrados. Ambas doses de aminoácidos foram significativas apenas nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL, com os menores rendimentos de quebrados obtidos com o uso de glicina.

Tabela 6 - Percentual de grãos inteiros e quebrados em arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	Rendimento de grãos inteiros (%)		Rendimento de grãos quebrados (%)	
		GLI	GLS	GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	70,06±0,19 Aa	70,06±0,19 A	0,95±0,07 Cb	0,95±0,07 C
	1,5%	70,41±0,82 Aa ^{ns}	71,04±0,43 Aa	1,78±0,03 Ba*	2,20±0,08 Ba
	3,0%	69,64±0,0 Ab*	67,76±0,27 Bb	2,99±0,21 Aa*	5,26±0,39 Aa
Guri Inta CL	0,0%	71,64±0,67 Aa	71,64±0,67 A	1,04±0,10 Ab	1,04±0,10 A
	1,5%	71,20±0,82 Aa ^{ns}	72,24±0,68 Aa	1,48±0,92 Aa ^{ns}	0,97±0,16 Ab
	3,0%	70,30±0,87 Ab ^{ns}	70,49±1,22 Aab	2,35±0,36 Aab ^{ns}	2,41±0,98 Ab
Titan CL	0,0%	71,04±0,40 Ba	71,04±0,40 B	2,23±0,40 Aa	2,23±0,40 B
	1,5%	73,07±0,38 Aa ^{ns}	70,94±0,72 Ba	1,21±0,32 Aa*	2,43±0,15 Ba
	3,0%	72,50±0,15 Aa*	73,48±0,06 Aa	1,59±0,18 Ab*	4,79±0,37 Aab

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey (P < 0,05). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P < 0,05) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t (P < 0,05) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura “ns” significa não significativo.

Esses resultados vão de encontro ao grau de gelatinização (cristalinidade relativa) (Figura 16), às propriedades de pasta (Tabela 9) e às isotermas de hidratação com os aminoácidos (Figura 17), uma vez que alguns tratamentos com aminoácidos aumentaram o rendimento de grãos inteiros apesar do menor grau de gelatinização dessas amostras. Portanto, pode-se inferir que algum outro mecanismo desconhecido ocorre com o uso dos aminoácidos e faz com que a estrutura dos grãos se torne mais resistente, dificultando sua quebra no beneficiamento, dependendo da dose de aminoácido e do genótipo.

Segundo a Instrução Normativa nº 6 de 2009 o arroz parboilizado polido do tipo I deve conter até 4,5% de grãos quebrados e, desta forma, apenas o tratamento GLS 3% nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL não pode ser enquadrado nessa classe de arroz (Brasil, 2009a). Visando mercados mais seletivos em relação a esse parâmetro esse tratamento pode não ser considerado em estudos futuros.

6.2.4 Tempo de cocção

O tempo de cocção dos diferentes genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tempo de cocção de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	Tempo de cocção (min)	
		GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	15,55±0,29 Ab	15,55±0,29 A
	1,5%	14,37±0,34 Bc ^{ns}	14,40±0,19 Bc
	3,0%	14,93±0,40 ABb ^{ns}	15,12±0,45 Ab
Guri Inta CL	0,0%	14,51±0,34 Bc	14,51±0,34 B
	1,5%	15,72±0,46 Ab ^{ns}	15,58±0,15 Ab
	3,0%	15,09±0,08 ABb ^{ns}	15,71±0,13 Ab
Titan CL	0,0%	19,95±0,19 Aa	19,95±0,19 A
	1,5%	19,99±0,13 Aa ^{ns}	20,15±0,27 Aa
	3,0%	18,57±0,19 Ba ^{ns}	18,95±0,25 Ba

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t ($P < 0,05$) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura "ns" significa não significativo.

O tempo de cocção foi influenciado tanto pela estrutura do aminoácido quanto pela sua concentração e genótipo (Tabela 7). No genótipo Irga 424 RI houve redução do tempo de cocção com o uso de ambos aminoácidos, na menor concentração. No genótipo Titan CL houve redução também com o uso de ambos aminoácidos, porém, na maior concentração. Já no genótipo Guri Inta CL houve aumento do tempo de cocção com o glutamato de sódio, em ambas concentrações e com a glicina, na menor dose. O genótipo Titan CL e Guri Inta CL apresentaram os maiores e menores tempo de cocção, respectivamente, quando parboilizadas pelo tratamento convencional.

Esperava-se a redução do tempo de cocção nos tratamentos com aminoácidos no genótipo Irga 424 RI, uma vez que houve aumento dos grãos quebrados, porém esse ocorreu somente com os aminoácidos na menor dose. Também foi observado que no arroz tratado com glutamato de sódio, na maior concentração, do genótipo Titan CL, que apresentou maiores percentuais de grãos quebrados, houve redução do tempo de cocção.

6.2.5 Rendimento gravimétrico e volumétrico na cocção

O rendimento de cocção dos diferentes genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações está apresentados na Tabela 8.

A dose de aminoácido foi significativa apenas no genótipo Irga 424 RI, com o uso de glutamato de sódio, na menor concentração, apresentando o maior rendimento gravimétrico (Tabela 8). O genótipo Titan CL apresentou o maior valor de rendimento gravimétrico quando parboilizado pelo tratamento convencional.

O rendimento volumétrico aumentou quando o arroz foi tratado com ambos aminoácidos no genótipo Guri Inta CL. Já no genótipo Irga 424 RI aumentou somente com o uso de glutamato de sódio, na maior concentração (Tabela 8). O genótipo Irga 424 RI apresentou o menor valor de rendimento volumétrico quando parboilizado pelo tratamento convencional.

O aumento dos rendimentos de cocção com o uso dos aminoácidos é resultado da lenta absorção de água dos grãos de arroz parboilizados com esses compostos, devido à parcial gelatinização do amido, que dificulta o processo de hidratação. Entretanto, a capacidade de absorção é maior, provocando o aumento observado nos rendimentos gravimétrico e volumétrico após a cocção.

Paraginski et al. (2014) relataram maiores valores de rendimento gravimétrico e volumétrico em arroz parboilizado quando comparado ao arroz branco polido e

esses não foram alterados com a temperatura de armazenamento dos grãos de arroz antes da parboilização.

Chen et al. (2015) relataram menor, similar e maior poder de intumescimento de grânulos de amido de batata tratado com ácido aspártico (Asp) e ácido glutâmico (Glu); lisina (Lys); e arginina (Arg), respectivamente, quando comparado ao tratamento controle. Ainda, o poder de intumescimento dos grânulos de amido foi dependente da concentração de aminoácidos.

Os autores atribuíram esses resultados à diferença na carga dos aminoácidos. Asp e Glu, aminoácidos ácidos, aumentaram a quantidade de íons hidrogênio nos grânulos de amido e assim, causaram a redução da repulsão ou o aumento da atração entre as moléculas dentro do grânulo, tornando o amido mais estável. Arg, aminoácido alcalino, levou à ionização do grupo hidroxila, que resulta na presença de carga negativa com a repulsão das moléculas de amido, facilitando o aumento da percolação de água dentro do grânulo. Já a Lys, apesar de também ser um aminoácido alcalino, seu pH era muito próximo do neutro em comparação com Arg, apresentando poder de intumescimento semelhante ao tratamento controle.

Tabela 8 - Rendimento gravimétrico e volumétrico de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	Rendimento gravimétrico (%)		Rendimento volumétrico (%)	
		GLI	GLS	GLI	GLS
IRGA 424 RI	0,0%	252,28±0,09 Ab	252,28±0,09 A	253,74±0,16 Ab	253,74±0,16 B
	1,5%	240,82±0,01 Aa*	267,32±0,01 Aa	274,22±0,06 Ab ^{ns}	279,81±0,04 ABa
	3,0%	251,27±0,08 Aa ^{ns}	259,89±0,10 Aa	288,15±0,05 Ab*	309,86±0,03 Aa
Guri Inta CL	0,0%	250,13±0,03Ab	250,13±0,03 A	286,06±0,04 Bab	286,06±0,04 B
	3,0%	268,29±0,07 Aa ^{ns}	251,09±0,12 Aa	322,77±0,07 Aa ^{ns}	306,18±0,02 Aa
Titan CL	0,0%	283,76±0,02 Aa	283,76±0,02 A	326,17±0,14 ABa	326,17±0,14 A
	1,5%	262,99±0,12 Aa ^{ns}	260,29±0,13 Aa	294,48±0,01 Ba ^{ns}	348,71±0,26 Aa
	3,0%	276,06±0,03 Aa ^{ns}	258,99±0,07 Aa	335,98±0,01 Aa ^{ns}	338,34±0,15 Aa

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey (P < 0,05), exceto no genótipo Guri Inta CL que foi aplicado o teste-t. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P < 0,05) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos, exceto para os aminoácidos na dose 1,5% em que foi aplicado o teste-t. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t (P < 0,05) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura “ns” significa não significativo.

6.2.6 Difração de raio-X e cristalinidade relativa

Os difratogramas de raio-X e a cristalinidade relativa de três genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, estão apresentados na Figura 16.

Os picos de difração são atribuídos às lamelas cristalinas dos grânulos de amido distribuídos no endosperma da cariopse dos grãos de arroz (PAIVA et al., 2016). A parboilização pode induzir uma mudança no padrão de raios-X do tipo A do arroz ao padrão tipo V, típico de complexos amilose-lipídeos, e pode indicar retrogradação da amilopectina, que é caracterizada pelo tipo B (TESTER, KARKALAS e QI et al., 2004).

Os três genótipos apresentaram uma estrutura cristalina do tipo B e V, típica de arroz parboilizado, com os principais ângulos de difração 2θ em $5,6^\circ$, 13° , 15° , 17° , 18° , 20° e 23° . Os cristais de amilopectina retrogradada após o processo de parboilização podem ser vistos em ângulos de difração (2θ) de $5,6^\circ$ e 13° e os complexos de amilose-lipídios podem ser determinados em ângulo de difração (2θ) de 20° (PAIVA et al., 2016). As formações desses últimos têm sido atribuídas à migração de lipídios do farelo para o endosperma e à interação deles com o amido durante a parboilização (LIU et al., 2020).

De forma geral, a área cristalina em cada posição dos picos aumentou em função dos aminoácidos utilizados no processo de parboilização do arroz, nos diferentes genótipos estudados, com exceção do pico de 23° nos tratamentos de menor concentração de ambos os aminoácidos no genótipo Irga 424 RI. Isso indica menor grau de gelatinização do arroz parboilizado com o uso dos aminoácidos.

Em todos os genótipos o tratamento controle apresentou menor intensidade de pico e, portanto, menor cristalinidade relativa que os demais tratamentos. Ainda, com o aumento da concentração de aminoácidos houve aumento da intensidade dos picos e da cristalinidade relativa. Nos genótipos Irga 424 RI e Guri Inta CL a glicina, em ambas as concentrações estudadas, mostrou maior efeito no aumento da cristalinidade relativa enquanto no genótipo Titan CL, o glutamato de sódio, também em ambas as concentrações, causou maior aumento da cristalinidade relativa dos grãos.

Os resultados do presente estudo são consistentes com um estudo anterior em que a adição de aminoácidos aumentou a cristalinidade relativa do amido de arroz (LIANG e KING, 2003). Também, a estrutura interna mais ordenada do amido induzida

pela presença de aminoácidos foi demonstrada em outros estudos (CHEN et al., 2015; ITO et al., 2006; LIANG e KING, 2003). Nesses, a adição de aminoácidos aumentou a temperatura de gelatinização enquanto diminuiu o intumescimento do amido granular, onde os aminoácidos carregados tiveram um impacto mais significativo do que aminoácidos neutros. Nesses estudos, os aminoácidos foram adicionados diretamente ao amido isolado.

Kim et al. (2020) aplicaram aminoácidos com o propósito de aumentar o teor de amido resistente (AR) no arroz e verificaram que não houve alteração dos teores de AR devido a camada de farelo e polissacarídeos atuarem como uma barreira física, dificultando a migração dos aminoácidos para a fração do amido. Porém esse efeito de migração dos aminoácidos para o interior do grão não foi observado no presente estudo.

Villanova et al. (2020) ao analisarem a cristalinidade relativa (CR) de diferentes genótipos encontraram maiores valores de CR para o genótipo Titan CL (30,79%). Os autores atribuíram esse comportamento ao seu menor teor de amilose, uma vez que essa tende a perturbar o arranjo cristalino das cadeias de amilopectina, o que fornece menores valores de cristalinidade relativa. O menor teor de cristalinidade relativa foi no genótipo Irga 424 RI (27,88%). Resultados semelhantes foram encontrados no presente estudo, em que o genótipo Titan CL apresentou os maiores teores de cristalinidade relativa e o genótipo Irga 424 RI apresentou o menor valor quando parboilizado pelo tratamento convencional. Segundo Hoover et al. (2010), diferenças na cristalinidade relativa podem ocorrer como resultado do tamanho e perfeição do arranjo dos cristalitos, número de cristais organizados na matriz cristalina e conteúdo polimórfico.

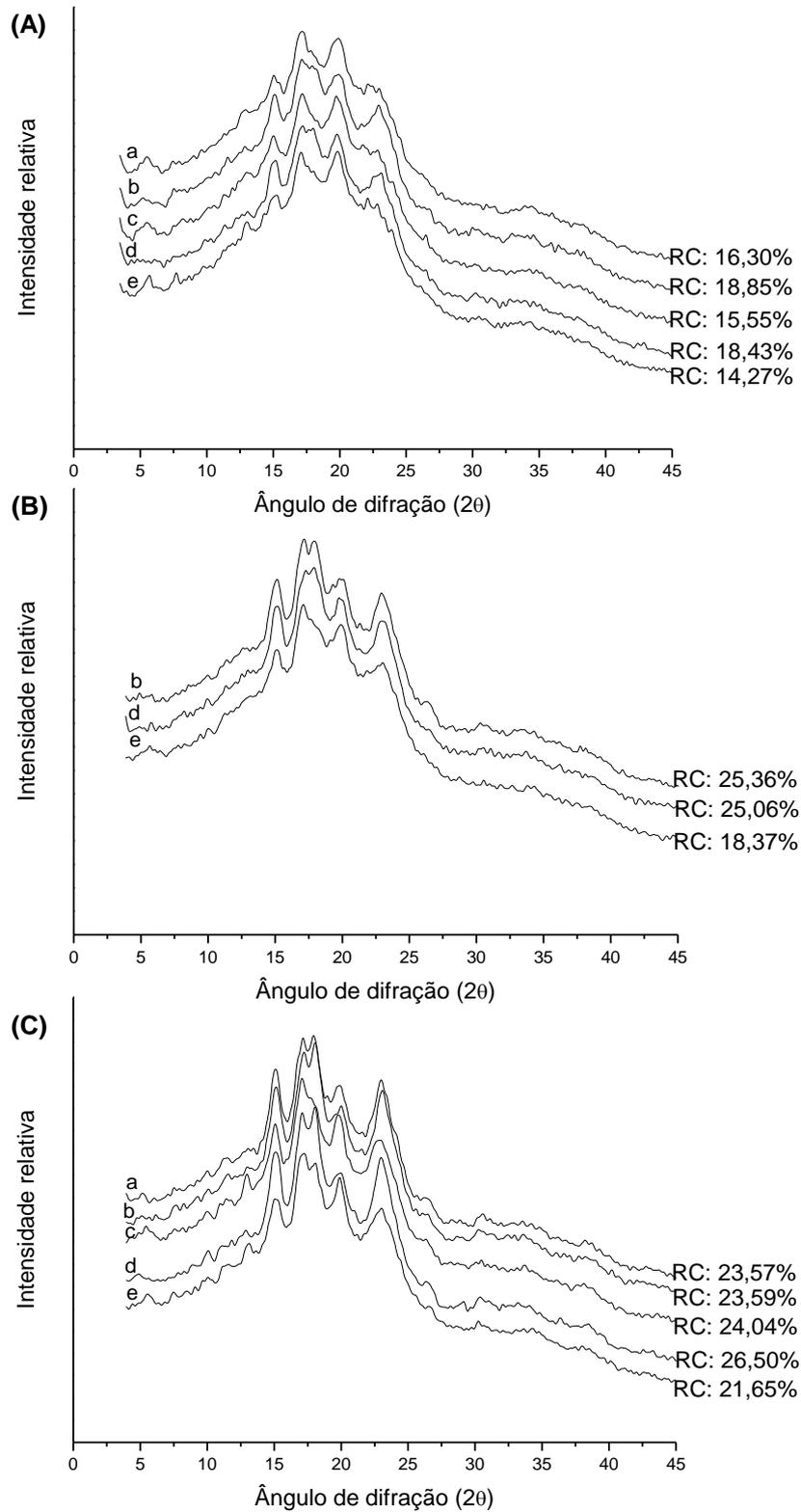


Figura 16 - Difratogramas de raios-X e cristalinidade relativa de arroz parboilizado polido com o uso de diferentes concentrações de glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI (A), Guri Inta CL (B) e Titan CL (C). a-GLI 1,5%; b-GLI 3,0%; c-GLS 1,5%; d-GLS 3,0%; e-Arroz parboilizado convencional.

6.2.7 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos diferentes genótipos de arroz parboilizado com aminoácidos, em diferentes concentrações, estão apresentadas na Tabela 9.

A parboilização altera o comportamento de pasta, resultando no aumento da temperatura de pasta e diminuição da viscosidade de pico, quebra de viscosidade e retrogradação (RAGHAVENDRA RAO e JULIANO, 1970). As propriedades de pasta são um parâmetro importante que explicam o comportamento de gelatinização e retrogradação do amido durante e após a parboilização.

Os grãos parboilizados sem adição de aminoácidos apresentaram pico de viscosidade de 81,83 RVU, quebra de viscosidade de 23,21 RVU, viscosidade final de 103,5 RVU, retrogradação de 44,88 RVU e temperatura de pasta de 95,5 °C (Tabela 9). Os resultados do RVA confirmaram que o arroz tratado com aminoácidos não foi efetivamente gelatinizado durante a parboilização, uma vez que todas as propriedades de pasta aumentaram. A adição de aminoácidos durante o processo de parboilização dificultou a absorção de umidade pelos grãos (Figura 17), refletindo no menor grau de gelatinização do arroz nesses tratamentos (Figura 16). A exceção foram os tratamentos com os aminoácidos na menor dose, no genótipo Titan CL, que não modificaram os valores de pico de viscosidade e retrogradação (glutamato de sódio) e quebra de viscosidade (glicina), quando comparados ao tratamento controle.

O genótipo Titan CL já foi reportado por possuir maiores temperaturas de gelatinização que outros genótipos devido ao seu teor intermediário de amilose e ao comprimento médio de cadeia de amilopectina mais alto (VILLANOVA et al, 2020). Apesar disso, os aminoácidos, na menor dose, pouco interferiram na gelatinização do amido no processo de parboilização do genótipo Titan CL e isso pode estar relacionado ao glutamato de sódio ter aumentado a acidez da solução de aminoácido, visto que a retrogradação do amido é influenciada por moléculas de ácido, o que pode levar a uma reorganização enfraquecida da amilose e da amilopectina (GOEBEL et al., 2020).

Durante a parboilização do arroz ocorrem os processos de gelatinização e recristalização do amido, onde as cadeias de amilose formam associações em dupla hélice por meio de pontes de hidrogênio. Nesse processo ocorre o rearranjo e a associação dos ramos curtos e externos dos grânulos de amilopectina no arroz, podendo resultar no aumento dos perfis de pasta do arroz tratado com aminoácidos. Assim, os maiores valores de pasta determinados nessas amostras

indicam que as ligações covalentes das duplas hélices da amilopectina não foram quebradas (HU et al., 2017).

Resultados diferentes do presente estudo foram encontrados por Villanova et al. (2017) onde o uso de glicina e glutatona reduzida reduziram todos os parâmetros de pasta dos grãos de arroz parboilizados polido do genótipo Puitá Inta CL. Os autores atribuíram esse resultado à completa solubilização da amilose a qual foi refletida nos baixos valores de retrogradação encontrados.

Liang e King (2003) relataram que os aminoácidos carregados tiveram uma influência maior nas características de pasta do que os neutros, provavelmente devido à possível interação iônica com o amido, o que foi mais tarde confirmado por Ito et al. (2006).

Também, Himmelsbach, Manful e Coker (2008) relataram uma diminuição nas propriedades de pasta do arroz parboilizado, independentemente das temperaturas de encharcamento e autoclavagem utilizadas no processo de parboilização. Já Patindol, Newton e Wang (2008) relataram que o tratamento de parboilização de arroz integral diminuiu as viscosidades de pasta (pico, inicial, final e quebra), especialmente sob condições severas de gelatinização (120 °C, 20 min).

Resultados similares foram obtidos por Goebel et al. (2020) que encontraram aumento das todas as propriedades de pasta quando o arroz foi tratado com ácido cítrico, nas concentrações mais elevadas (0,6% e 0,8%). Os autores associaram esse comportamento ao potencial do ácido cítrico em dissociar três prótons quando comparado ao ácido láctico e tartárico, que possuem apenas dois e um prótons dissociáveis, respectivamente.

Já foi relatado que o tipo de ácido tem maior influência na retrogradação da farinha de arroz do que sua concentração. A adição de ácidos orgânicos na farinha de arroz causa a redução da sua viscosidade final pela formação de uma rede tridimensional mais fraca, possivelmente devido ao rompimento das pontes de hidrogênio entre as proteínas ou entre as cadeias de amilopectina (WU et al., 2010).

Tabela 9 - Propriedades de pasta de arroz parboilizado polido pelo tratamento convencional e com o uso de diferentes concentrações dos aminoácidos glicina (GLI) e glutamato de sódio (GLS) dos genótipos Irga 424 RI, Guri Inta CL e Titan CL

Genótipo	Dose	Pico de viscosidade (RVU)		Quebra de viscosidade (RVU)		Viscosidade final (RVU)		Retrogradação (RVU)		Temperatura de pasta (°C)	
		GLI	GLS	GLI	GLS	GLI	GLS	GLI	GLS	GLI	GLS
Irga 424 RI	0,0%	81,83±3,50 Cc	81,83±3,50 C	23,21±1,71 Ab	23,21±1,71 C	103,5±3,50 Cb	103,50±3,50 C	44,88±1,71 Cb	44,88±1,71 C	95,50±0,30 Aa	95,50±0,30 A
	1,5%	147,96±1,88 Bb*	126,17±3,92 Bb	37,5±0,67 Ba ^{ns}	35,50±0,08 Ba	183,75±2,67 Bb*	155,83±3,25 Bb	73,30±0,13 Bb*	65,17±0,59 Ba	93,30±0,50 Ba ^{ns}	93,68±0,08 Ba
	3,0%	177,75±5,08Ac ^{ns}	164,92±1,00 Ac	55,42±2,67 Aa ^{ns}	51,71±0,29 Aab	219,21±5,71 Ac ^{ns}	205,42±4,50 Ac	96,88±3,30 Ab ^{ns}	92,21±3,21 Ac	93,03±0,03 Ba ^{ns}	93,35±0,25 Ba
Guri Inta CL	0,0%	203,25±3,42 Ba	203,25±3,42 B	57,21±4,71 Aa	57,21±4,71 A	234,67±2,50 Ba	234,67±2,50 B	88,63±1,21 Ba	88,63±1,21 B	92,28±0,18 Ab	92,28±0,18 A
	3,0%	337,5±13,42 Ab ^{ns}	323,25±3,58Ab	67,54±8,29 Aa ^{ns}	83,29±10,21 Aa	453,88±6,38 Ab ^{ns}	389,00±15,17 Ab	183,92±11,50 Aa ^{ns}	149,05±1,38 Ab	87,18±0,03 Bb ^{ns}	88,40±0,40 Bb
Titan CL	0,0%	143,75±16,00 Cb	143,75±16,00 B	11,46±2,38 Bb	11,46±2,38 C	183,54±18,46 Ca	183,54±18,46 B	51,25±4,83 Bb	51,25±4,83 B	85,98±0,43 Ac	85,98±0,43 A
	1,5%	370,46±9,96 Ba*	168,29±2,46 Ba	23,29±3,71 Ba ^{ns}	26,42±0,67 Bb	526,38±1,55 Ba*	207,05±6,38 Ba	179,21±12,13 Aa*	65,16±4,59 Ba	84,45±0,40 Ab*	87,10±0,00 Ab
	3,0%	457,21±5,21 Aa ^{ns}	450,17±6,67 Aa	46,42±2,17 Aa ^{ns}	36,29±1,29 Ab	632,38±5,13 Aa ^{ns}	618,13±3,88 Aa	221,58±2,25 Aa*	204,25±1,50 Aa	84,03±0,08 Ac ^{ns}	83,68±0,33 Bc

Os resultados são as médias de duas determinações. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre as diferentes doses de um único aminoácido em um mesmo genótipo pelo teste de Tukey ($P < 0,05$), exceto no genótipo Guri que foi aplicado o teste-t. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) entre o mesmo tratamento nos diferentes genótipos, exceto para os aminoácidos na dose 1,5% em que foi aplicado o teste-t. O símbolo * na mesma linha indica diferença estatística pelo teste-t ($P < 0,05$) entre a mesma concentração de diferentes aminoácidos, enquanto a abreviatura "ns" significa não significativo.

6.2.8 Isotermas de hidratação com aminoácidos

A fim de entender o comportamento de absorção da solução de aminoácidos, como solução de encharcamento, no processo de parboilização do arroz, foram realizadas isotermas de hidratação nos tratamentos em que houve redução de HMF livre. Foi realizado a isoterma com o aminoácido glicina, na maior dose, no genótipo Irga 424 RI apenas para comparar seu efeito com o aminoácido glutamato de sódio.

As isotermas de hidratação com água como solução de encharcamento e com aminoácidos, em diferentes concentrações, dos genótipos Irga 424 RI e Titan CL estão apresentados nas Figuras 17.

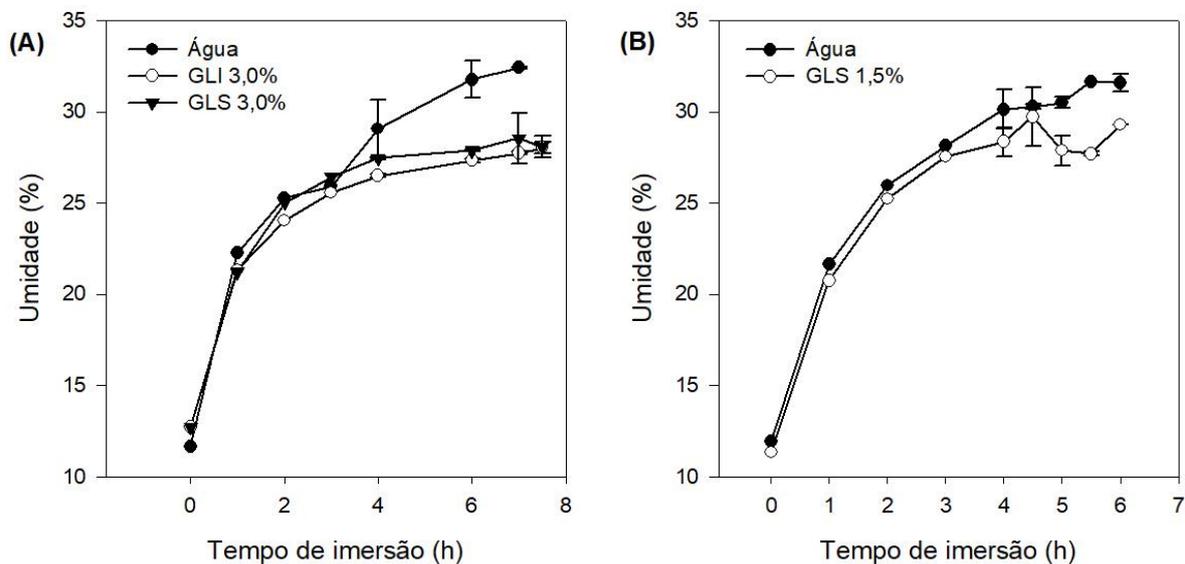


Figura 17 - Isotermas de hidratação em água e com os aminoácidos nos genótipos Irga 424 RI (A) e Titan CL (B).

Nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL ao utilizar água como solução de encharcamento foram necessárias 6 e 4,5 horas de imersão, respectivamente, para se alcançar a umidade desejada de 30%. Já com o uso da solução de aminoácidos como solução de encharcamento mesmo ao se extrapolar o tempo de imersão em 1,5 horas, se atingiu a umidade de aproximadamente 28%.

Com esses resultados se observa que os aminoácidos dificultam a absorção e umidade pelos grãos de arroz no encharcamento, mesmo com um tempo maior de encharcamento. Esses resultados refletiram no grau de gelatinização (cristalinidade relativa) do arroz (Figura 16), nas propriedades de pasta (Tabela 9) e no rendimento de grãos inteiros e quebrados (Tabela 6).

7. Considerações finais

A metionina, a glutamina e o aspartato, nos níveis estudados, não foram eficazes na prevenção do escurecimento do arroz durante o processo de parboilização.

A glicina e o glutamato de sódio promoveram arroz parboilizado de coloração mais clara, evidenciado pelo aumento da brancura e luminosidade e diminuição dos valores das coordenadas a^* e b^* , em quase todos os tratamentos. Porém, apenas o glutamato de sódio foi capaz de prevenir a ocorrência da RM, o que foi evidenciado pelo baixo teor de HMF livre em comparação ao arroz parboilizado sem adição de aminoácido. Entretanto esse efeito foi dependente da concentração de aminoácido e do genótipo e no tratamento GLS 1,5% do genótipo Titan CL, apesar de reduzir o teor de HMF, não promoveu arroz de coloração mais clara.

O percentual de grãos quebrados e o tempo de cocção foram dependentes do genótipo e da estrutura e da dose de aminoácido. Apenas nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL o tratamento com glutamato de sódio, na maior concentração, aumentou o percentual de grãos quebrados acima do estabelecido pela legislação vigente para arroz parboilizado polido do tipo I. O tempo de cocção diminuiu nos genótipos Irga 424 RI e Titan CL, dependendo da dose de aminoácido, porém aumentou no genótipo Guri Inta CL.

O arroz tratado com aminoácidos apresentou menor grau de gelatinização, comprovado pela difração de raios-X, pelas propriedades de pasta e pelas isotermas com aminoácidos.

Os tratamentos que obtiveram as melhores propriedades tecnológicas, para os três genótipos estudados, foram: 1) Irga 424 RI – 1,5% de ambos aminoácidos; 2) Guri Inta CL – GLI 1,5% e ambos aminoácidos a 3%; e 3) Titan CL – 3% de ambos aminoácidos.

A avaliação sensorial do arroz tratado com glutamato de sódio 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.

Referências

AACC-American Association of Cereal Chemists (2000). Approved methods of the American association of cereal chemists. St. Paul, MN, USA: American Association of Cereal Chemists Inc.

AHMED F.; ABRO T.F.; KABIR M.S.; LATIF M.A. Rice Quality: Biochemical Composition, Eating Quality, and Cooking Quality. In: Costa de Oliveira A., Pegoraro C., Ebeling Viana V. (eds). **The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity**. Springer Nature Switzerland AG, 2020. p. 3-24.

ALI, H. M.; EL-GIZAWY, A. M.; EL-BASSIOUNY, R. E.; SALEH, M. A. The role of various amino acids in enzymatic browning process in potato tubers, and identifying the browning products. **Food chemistry**, v.192, p. 879-885, 2016.

ALI, S.; KHAN, A. S.; MALIK, A. U.; SHAHEEN, T.; SHAHID, M. Pre-storage methionine treatment inhibits postharvest enzymatic browning of cold stored 'Gola'litchi fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v.140, p.100-106, 2018.

AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. **Parboilização do arroz**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2005. 160p.

AMATO, G. W.; PINKOSKI, P. I.; OLIVERAS, L. Y.; PFINGSTAG, A.R.; GUNDANI, A. **Cor na parboilização do arroz**. Porto Alegre: CIENTEC - Boletim Técnico, 19. 39 p., 1990.

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

AMREIN, T. M.; SCHÖNBÄCHLER, B.; ESCHER, F.; AMADÒ, R. Acrylamide in gingerbread: Critical factors for formation and possible ways for reduction. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p.4282-4288, 2004.

ANACLETO, R.; CUEVAS, R.P.; JIMENEZ, R.; LLORENTE, C.; NISSILA, E.; HENRY, R.; SREENIVASULU, N. Prospects of breeding high-quality rice using post-genomic tools. **Theor. Appl Genet**, v.128, p.1449–1466, 2015.

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

ARNS, B.; PARAGINSKI, R. T.; BARTZ, J.; SCHIAVON, R. A.; ELIAS, M. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. The effects of heat-moisture treatment of rice grains before parboiling on viscosity profile and physicochemical properties. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v.49, n.8, p.1939-1945, 2014.

ASHOOR, SH; ZENT, J.B. Maillard browning of common amino-acids and sugars. **J. Food Sci.**, v. 49, p.1206-1207, 1984.

BALINDONG, J. L.; LIU, L.; WARD, R. M.; BARKLA, B. J.; DANIEL, L. E.; WATERS, D. L. E. Optimisation and standardisation of extraction and HPLC analysis of rice grain protein. **Journal of Cereal Science**, v. 72, p.124-130, 2016.

BASSINELLO, P. Z.; DE CASTRO, A. P.; BORBA, T. C. DE O. Conventional Breeding for Rice Grain Quality. In: Costa de Oliveira A., Pegoraro C., Ebeling Viana V. (eds). **The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity**. Springer Nature Switzerland AG, p. 333-348, 2020.

BECALSKI, A.; LAU, B.P.Y.; LEWIS, D.; SEAMAN, S. W.; HAYWARD, S.; SAHAGIAN, M.; RAMESH, M.; LECLERC, Y. Acrylamide in french fries: influence of free amino acids and sugars. **J. Agric. Food Chem.**, v.52, n.12, p.3801-3806, 2004.

BERGMAN, C. J. Rice end-use quality analysis. In: **Rice**. AACC International Press, p. 273-337, 2019.

BHATTACHARYA, K. R. Effect of parboiling on rice quality. In: BHATTACHARYA, K. R. **Rice quality: A guide to rice properties and analysis**. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2011. p. 247-297.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa Nº 6 de 18 de fevereiro de 2009. Regulamento Técnico do Arroz, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. **Diário Oficial da União**, Seção 1, Página 3, 2009a. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1687046295>. Acesso em: 19 ago. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Regras para análise de sementes**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: Mapa/ACS, 2009b. 399 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. RDC Nº 60, de 5 de setembro de 2007. Regulamento Técnico sobre Atribuição de Aditivos e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 6: Cereais e Produtos de ou a base de Cereais. **Diário Oficial da União**, Brasília – DF, 2007. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_60_2007_COMP.pdf/4b7e9abd-387b-4093-b6e9-74f2f3b0c8f7. Acesso em: 27 jul. 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. RDC nº1, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos com a função de realçadores de sabor, estabelecendo seus limites máximos para os alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília – DF, 2001. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_01_2001_.pdf/6cd40607-456b-4a0e-85c6-8e11c5ce9d0f. Acesso em: 27 jul. 2020.

BRÅTHEN, E.; KITA, A.; KNUTSEN, S. H.; WICKLUND, T. Addition of glycine reduces the content of acrylamide in cereal and potato products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.8, p. 3259-3264, 2005.

CAPUANO, E.; FERRIGNO, A.; ACAMPA, I.; AIT-AMEUR, L.; FOGLIANO, V. Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. **European Food Research and Technology**, v.228, p.311–319, 2008.

CAPUANO, E.; FERRIGNO, A.; ACAMPA, I.; SERPEN, A.; AÇAR, Ö. Ç.; GÖKMEN, V.; FOGLIANO, V. Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies, **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1295-1302, 2009.

CAPUANO, E.; FOGLIANO, V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 793-810, 2011.

CASADO, F. J.; SÁNCHEZ, A. H.; MONTAÑO, A. Reduction of acrylamide content of ripe olives by selected additives. **Food Chemistry**, v.119, p.161–166, 2010.

CHEN, W.; ZHOU, H.; YANG, H.; CUI, M. Effects of charge- carrying amino acids on the gelatinization and retrogradation properties of potato starch. **Food Chemistry**, v.167, p.180–184, 2015.

CHEN, Y.; LIN, H.; LI, Y.; LIN, M.; CHEN, J. Non-enzymatic browning and the kinetic model of 5-hydroxymethylfurfural formation in residual solution of vinegar soaked-soybean. **Industrial Crops and Products**, v. 135, p.146-152, 2019.

CHENG, C.; ALI, A.; SHI, Q.; ZENG, Y.; TAN, X.; SHANG, Q.; HUANG, S.; XIE, X.; ZENG, Y. Response of chalkiness in high-quality rice (*Oryza sativa* L.) to temperature across different ecological regions. **Journal of cereal science**, v. 87, p. 39-45, 2019.

CLAUS, A.; MONGILI, M.; WEISZ, G.; SCHIEBER, A.; E CARLE, R. Impact of formulation and technological factors on the acrylamide content of wheat bread and bread rolls. **Journal of Cereal Science**, v. 47, p. 546–554, 2008.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento (2020). **Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos**. V. 7 - Safra 2019/20 - N. 12 - Décimo segundo levantamento (setembro de 2020). Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/safra-graos/boletim-da-safra-de-graos?start=10>>. Acesso em: 13 de maio de 2021.

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

DE LIMA, A. C. P.; CARVALHO, A. V.; BASSINELLO, P. Z. Composição de aminoácidos de cereal matinal de arroz e feijão. In **Embrapa Arroz e Feijão-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL, 15., 2011, Belém, PA. A ciência de fazer ciência: anais. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2011.

DE OLIVEIRA, M.; FERREIRA, C.D.; LANG, G.H.; ROMBALDI, C.V. Brown, White and Parboiled Rice. In: Costa de Oliveira A., Pegoraro C., Ebeling Viana V. (eds). **The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity**. Springer Nature Switzerland AG, 2020. p.25-45.

ELDER, V. A.; FULCHER, J. G.; LEUNG, H. K.-H.; TROPOR, M. G. **Method for reducing acrylamide formation in thermally processed foods**. U.S. Patent US Appl. 2004/0166227 A1.

ELDER, V. A.; FULCHER, J. G.; LEUNG, H. K.-H.; TROPOR, M. G. **Method for reducing acrylamide formation**. Australian Patent Office. AU Appl. 2010100599 A4.

ELIAS, M. C. **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.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistical database**. 2020. Disponível em: <http://faostat.fao.org/beta/en/#data/QC>. Acesso em: 22 Mai. 2020.

FENG, Y.; LIU, Q.; LIU, P.; SHI, J.; WANG, Q. Aspartic Acid Can Effectively Prevent the Enzymatic Browning of Potato by Regulating the Generation and Transformation of Brown Product. **Postharvest Biology and Technology**, v.166, p.111209, 2020.

FINK, M.; ANDERSSON, R.; ROSÉN, J.; ÅMAN, P. Effect of added asparagine and glycine on acrylamide content in yeast-leavened bread. **Cereal Chemistry**, v. 83, n. 2, p. 218–222, 2006.

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

FOOLPROOF LIVING. **The Anatomy of Rice**. <<https://foolproofliving.com/baked-brown-rice-with-mushrooms-and-leeks/>>. Acesso em 10 de jun. de 2020.

GOEBEL, J. T. S.; ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; PARAGINSKI, R. T.; ELIAS, M. C. Organic acids as antibrowning agents in parboiling: Effects on the technological properties and cooking quality. **Cereal Chemistry**, v. 97, n.2, p. 248-255, 2020.

GÜLCAN, Ü.; USLU, C. C.; MUTLU, C.; ARSLAN-TONTUL, S.; ERBAŞ, M. Impact of inert and inhibitor baking atmosphere on HMF and acrylamide formation in bread. **Food Chemistry**, p. 127434, 2020.

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

HIDALGO, F. J.; DELGADO, R.M.; ZAMORA, R. Positive interaction between amino and sulfhydryl groups for acrylamide removal. **Food Research International**, 44, p. 1083–1087, 2011.

HIMMELSBACH, D. S.; MANFUL, J. T.; COKER, R. D. Changes in Rice with Variable Temperature Parboiling: Thermal and Spectroscopic Assessment. **Cereal Chemistry**, v. 85, n. 3, p. 384–390, 2008.

HODGE, J. E. Dehydrated foods- chemistry of Browning reactions in model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, p. 928-943, 1953.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, p. 399-413, 2010.

HOTZ, C.; KABIR, K.; DIPTI, S.; ARSENAULT, J.; BIPUL, M. Addition of Zinc to Soaking Water during Parboiling Increases the Zinc Content of Bangladeshi Rice. **European Journal of Nutrition & Food Safety**, v. 5, p. 475-476, 2015.

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.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. **BOLETIM DE RESULTADOS DA LAVOURA - SAFRA 2018/19 – ARROZ IRRIGADO E SOJA EM ROTAÇÃO**. 2020. Disponível em: <<https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201909/05171808-relatorio-da-safra-2018-19-31-agosto-2019.pdf>>. Acesso em 11 de jun. de 2020.

ITO, A.; HATTORI, M.; YOSHIDA, T.; TAKAHASHI, K. Contribution of the net charge to the regulatory effects of amino acids and e- poly(L-lysine) on the gelatinization behavior of potato starch granules. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v.70, p. 76–85, 2006a.

ITO, A.; HATTORI, M.; YOSHIDA, T.; WATANABE, A.; SATO, R.; TAKAHASHI, K. Regulatory effect of amino acids on the pasting behavior of potato starch is attributable to its binding to the starch chain. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 26, p. 10191-10196, 2006b.

JAEGER, H.; JANOSITZ, A.; KNORR, D. The Maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging technologies. **Pathologie Biologie**, v. 58, p. 207–213, 2010.

JANNASCH, A.; CARVALHO, L.; PATINDOL, J.; WANG, Y. J.; MAUROMOUSTAKOS, A. Impact of Kernel Thickness on Parboiled Rice Properties. **Cereal Chemistry**, v.97, p.755–761, 2020.

JITTANIT, W.; ANGKAEW, K. Effect of superheated-steam drying compared to conventional parboiling on chalkiness, head rice yield and quality of chalky rice kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 87, p. 101627, 2020.

JOUQUAND, C.; TESSIER, F. J.; BERNARD, J.; MARIER, D.; WOODWARD, K.; JACOLOT, P.; GADONNA-WIDEHEM, P.; LAGUERRE, J. C. Optimization of microwave cooking of beef burgundy in terms of nutritional and organoleptic properties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 271-276, 2015.

JULIANO, B. O. Rice properties and processing. **Food Reviews International**, v.1, n.3, p.432–445, 1985.

JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.) **Rice: chemistry and technology**. 2nd ed. Eagan: American Association of Cereal Chemists, 1985. p. 17-57.

JUNG, M. Y.; CHOI, D.-S.; JU, J.-W. **Method for the reduction of acrylamide formation**. U.S. Patent Appl. US 2006/0240174 A1.

KAM, K.; ARCOT, J.; ADESINA, A. A. Folic acid fortification of parboiled rice: Multifactorial analysis and kinetic investigation. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 238-243, 2012.

KIM, C. T.; HWANG, E. S.; LEE, H. J. Reducing acrylamide in fried snack products by adding amino acids. **Journal of Food Science**, v. 70, p.354-358, 2005.

KIM, H. R.; HONG, J. S.; RYU, A. R.; CHOI, H. D. Combination of rice varieties and cooking methods resulting in a high content of resistant starch. **Cereal Chemistry**. v. 97, n. 1, p. 149-157, 2020.

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, 2017.

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 Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 26, 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.

LANG, Y. Z.; YANG, X. D.; WANG, M. E.; ZHU, Q. S. Effects of lodging at different filling stages on rice yield and grain quality. **Rice Science**, v. 19, p. 315–319, 2012.

LEE, C. H.; CHEN, K. T.; LIN, J. A.; CHEN, Y. T.; CHEN, Y. A.; WU, J. T.; HSIEH, C. W. Recent advances in processing technology to reduce 5-hydroxymethylfurfural in foods. **Trends in Food Science & Technology**, 2019.

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, X.; KING, J. M. Pasting and crystalline property differences of commercial and isolated rice starch with added amino acids. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 3, p. 832-838, 2003.

LIM, S.-IL; KWAK, E. J.; LEE, O. H.; LEE, B. Y. Effect of antibrowning agents on browning and intermediate formation in the glucose-glutamic acid model. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 8, p. 678–683, 2010.

LIU, Q.; KONG, Q.; LI, X.; LIN, J.; CHEN, H.; BAO, Q.; YUAN, Y. Effect of mild-parboiling treatment on the structure, colour, pasting properties and rheology properties of germinated brown rice. **LWT**, v.130, 2020.

MCGRANE, S. J.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. A simple and rapide colourimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Stärke**, v. 50, p. 158-163, 1998.

MOGOL, B. A.; HAMZALIOĞLU, A.; GÖKMEN, V. Mitigation of Acrylamide in Thermally Processed Foods. **Reference Module in Food Science**, p.1-12, 2020.

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

MUSTAFA, A.; FINK, M.; KAMAL-ELDIN, A.; ROSÉN, J.; ANDERSSON, R.; ÅMAN, P. Interaction effects of fermentation time and added asparagine and glycine on acrylamide content in yeast-leavened bread. **Food Chemistry**, v.112, p. 767–774, 2009.

NIQUET, C.; TESSIER, F. J. Free glutamine as a major precursor of brown products and fluorophores in Maillard reaction systems. **Amino Acids**, v. 33, n.1, p. 165–171, 2006.

NURSTEN, H. E. The Maillard reaction: chemistry, biochemistry, and implications. **Royal Society of Chemistry**, 2005.

OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Colour change in rice during hydration: Effect of hull and bran layers. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 49-58, 2016.

ONAOLAPO A.Y.; ONAOLAPO O.J. Dietary glutamate and the brain: in the footprints of a Jekyll and Hyde molecule. **Neurotoxicology**, v.80, p. 93-104, 2020.

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

PAIVA, F. F. **Efeitos da pressão e do tempo de autoclavagem na parboilização sobre a qualidade dos grãos e a fração lipídica do arroz**. 2011.105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.

PAIVA, F. F.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. D. 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.

PALERMO, M.; GÖKMEN, V.; DE MEULENAER, B.; CIESAROVÁ, Z.; ZHANG, Y.; PEDRESCHI, F.; FOGLIANO, V. Acrylamide mitigation strategies: Critical appraisal of the Food Drink Europe toolbox. **Food & Function**, v. 7, p. 2516–2525, 2016.

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, n.2, p. 146–153, 2014.

PARAVISINI, L.; PETERSON, D. G. Mechanisms non-enzymatic browning in orange juice during storage. **Food chemistry**, 289, 320-327, 2019.

PATINDOL, J.; NEWTON, J.; WANG, Y.J. Functional properties as affected by laboratory-scale parboiling of rough rice and brown rice. **Journal of Food Science**, v.73, n.8, p. E370-E377, 2008.

PEDRESCHI, F.; KAACK, K.; GRANBY, K.; TRONCOSO, E. Acrylamide reduction under different pre-treatments in French fries. **Journal of food engineering**, v. 79, p.1287-1294, 2007.

PENG, X.; MA, J.; CHEN, F.; WANG, M. Naturally occurring inhibitors against the formation of advanced glycation end-products. **Food & Function**, v.2, p. 289-301, 2011.

PILOTY, M.; BALTES, W. Investigations on the reaction of amino acids with α -dicarbonyl compounds. 1. Reactivity of amino acids in the reaction with α -dicarbonyl compounds (in German). **Z. Lebensm - Unters. - Forsch.**, v.168, p. 368–373, 1979.

POLIDORO, E.; LINDEMANN, I. DA S.; DITTGEN, C. L.; DOS SANTOS, J. P.; HOFFMANN, J. F.; VANIER, N. L. Propriedades Tecnológicas de Grãos de Diferentes Genótipos de Arroz Produzidos em Pelotas-RS. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE PÓS-COLHEITA 2018, 7, 2018, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina, 2018. Disponível em: < http://eventos.abrapos.org.br/anais/paperfile/910_20181103_03-06-47_889.pdf>. Acesso em: 18 de ago. de 2020.

PROM-U-THAI, C.; RERKASEM, B. Rice quality improvement. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 40, n. 28, p.1-16, 2020.

PROM-U-THAI, C.; RERKASEM, B.; CAKMAK, I.; HUANG, L. Zinc fortification of whole rice grain through parboiling process. **Food Chemistry**, v. 120, p.858–863, 2010.

RABEK, J. F. Applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. **Experimental methods in polymer chemistry**, p. 505–508, 1980.

RAGHAVENDRA RAO, S. N.; JULIANO, B. O. Effect of parboiling on some physicochemical properties of rice. **J. Agr. Food Chem**, v.18, n.2, p.289- 294, 1970.

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.

ROCKEMBACH, C. T.; EL HALAL, S. L. M.; MESKO, M. F.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C.; DE OLIVEIRA, M. Morphological and physicochemical properties of rice grains submitted to rapid parboiling by microwave irradiation. **LWT**, v. 103, p. 44-52, 2019.

RUFÍAN-HENARES, JA; PASTORIZA, S. Maillard Reaction. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 593-600, 2016.

RYDBERG, P.; ERIKSSON, S.; TAREKE, E.; KARLSSON, P.; EHRENBERG, L.; TORNQVIST, M. Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7012–7018, 2003.

SAHA, S.; ROY, A. Whole grain rice fortification as a solution to micronutrient deficiency: Technologies and need for more viable alternatives. **Food Chemistry**, v. 326, p. 127049, 2020.

SALAZAR, R.; ARÁMBULA-VILLA, G.; VÁZQUEZ-LANDAVERDE, P. A.; HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Mitigating effect of amaranth (*Amarantus hypochondriacus*) protein on acrylamide formation in foods. **Food chemistry**, v.135, n. 4, p. 2293-2298, 2012.

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.

SHIBAO, J. **Avaliação do teor de produtos da reação de Maillard (PRM) em cereais matinais e café**. 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.

SIVAKAMASUNDARI, S. K.; MOSES, J. A.; e ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Effect of parboiling methods on the physicochemical characteristics and glycemic index of rice varieties. **Journal of Food Measurement and Characterization**, p. 1-16, 2020.

SOHN, M.; HO, C.-T. Ammonia generation during thermal degradation of amino acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, n.12, p. 3001–3003, 1995.

SON, S. M.; MOON, K. D.; LEE, C. Y. Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. **Food Chemistry**, v.73, n.1, p.23-30, 2001.

SOSBAI - SOCIEDADE SUL BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO. Arroz irrigado: Recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. In: XXVIII REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, Farroupilha – RS- Brasil. **Anais eletrônicos** [...]. Farroupilha: CBAI. p. 205. 2018.

TANG, S.; ZHANG, H.; LIU, W.; DOU, Z.; ZHOU, Q.; CHEN, W.; WANG, S.; DING, Y. Nitrogen fertilizer at heading stage effectively compensates for the deterioration of rice quality by affecting the starch-related properties under elevated temperatures. **Food chemistry**, v. 277, p. 455-462, 2019.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151-165, 2004.

THAMMAPAT, P.; MEESO, N.; SIRIAMOMPUN, S. Effects of the traditional method and an alternative parboiling process on the fatty acids, vitamin E, γ -oryzanol and phenolic acids of glutinous rice. **Food Chemistry**, 194, p. 230-236, 2016.

THIRUSELVAM, N.; CHEONG, S. W.; MOHAN, J.; PATERSON, J.; ARCOT, J. Micronutrients fortification of rice by parboiling: Lab scale and pilot scale studies. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v. 4, n.3, 2014.

TOMODA, Y.; HANAOKA, A.; YASUDA, T.; TAKAYAMA, T.; HIWATASHI, A. **Method of decreasing acrylamide in food cooked under heat**. U.S. Patent Appl. US 2004/0109926 A1.

TREVISAN, A. J. B. **Formação de produtos da reação de Maillard em carne bovina (Semimembranosus) submetida a diferentes técnicas de cocção**. 2015. 97f. Tese (Doutorado). - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

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.

VILLANOVA, F. A.; EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; POLIDORO, E.; WANG, Y. J.; OLIVEIRA, M. Physicochemical and cooking quality characteristics of South American rice cultivars parboiled at different steaming pressures. **Cereal Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 472-482, 2020.

VILLANOVA, F. A.; VANIER, N. L.; MADRUGA, N. DE A.; PESEK, J.; MATYSKA-PESEK, M.; ELIAS, M. C.; DE OLIVEIRA, M. Improvement of the quality of parboiled rice by using anti-browning agents during parboiling process. **Food Chemistry**, v. 235, p.51-57, 2017.

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

WU, C.; HUANG, S.M.; LIN, J.A.; YEN, G.C. Inhibition of advanced glycation end product formation by foodstuffs. **Food & Function**, v. 2, p. 224–234, 2011.

WU, W. S.; TSAI, Y. H.; WEI, C. I.; PAN, B. S.; HUANG, T. C. Effects of organic acids on the pasting properties of rice flour from waxy and nonwaxy varieties. **Journal of Food Quality**, 33, 137-154, 2010.

XI, M.; WU, W.; XU, Y.; ZHOU, Y.; CHEN, G.; JI, Y.; SUN, X. iTRAQ-based quantitative proteomic analysis reveals the metabolic pathways of grain chalkiness in response to nitrogen topdressing in rice (*Oryza sativa* L.). **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 154, p.622-635, 2020.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 317-328, 2011.

ZHAO, Q.; HAO, X.; ALI, I.; IQBAL, A.; ULLAH, S.; HUANG, M.; KONG, F.; LI, T.; XUAN, Y.; LI, F.; YAN, B; LUO, Y.; LIANG, H.; WEI, S.; CHEN, N.; JIANG, L. Characterization and Grouping of All Primary Branches at Various Positions on a Rice Panicle Based on Grain Growth Dynamics. **Agronomy**, v. 10, n.2, p. 223, 2020.

Apêndices

Apêndice A – Resultados das análises de caracterização dos genótipos de arroz *in natura*

Tabela 10 - Composição centesimal de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	Umidade (%)	Proteína (%)	Lipídeos (%)	Cinzas (%)	Carboidratos (%)
Irga 424 RI	13,44 ±0,11a	7,68 ± 0,32a	0,26 ± 0,00b	0,29± 0,01a	78,38± 0,27b
Guri Inta CL	12,69 ±0,11b	6,90 ± 0,21b	0,26 ± 0,02b	0,27 ± 0,03a	79,85 ± 0,31a
Titan CL	12,61 ±0,09b	6,97 ± 0,26b	0,33 ± 0,02a	0,30 ± 0,01a	79,85± 0,29a

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

Tabela 11 - Renda de descascamento e rendimento de grãos inteiros e quebrados de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	Renda de descascamento (%)	Grãos inteiros (%)	Grãos quebrados (%)
Irga 424 RI	78,31 ±0,63a	60,52 ±0,30a	7,99 ±0,20a
Guri Inta CL	77,07 ± 1,20a	62,30 ±0,28a	6,19±0,19b
Titan CL	78,97 ±02,76a	62,06 ±1,72a	7,49 ±0,50a

* 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 ($p < 0,05$).

Tabela 12 - Teor de amilose de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	Amilose (%)
Irga 424 RI	27,81 ±0,70a
Guri Inta CL	26,12 ±1,11a
Titan CL	21,12 ±0,15b

* 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 ($p < 0,05$).

Tabela 13 - Percentual de grãos gessados, barriga e barriguinha branca de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	Gessados (%)	Barriga branca (%)	Barriguinha branca (%)	Translúcidos (%)
Irga 424 RI	0,37 ±0,08b	6,45 ±0,61b	10,47 ±0,09a	57,38 ±2,19a
Guri Inta CL	0,28 ±0,04b	3,44 ±0,63c	6,73 ±0,26a	62,85 ±2,21a
Titan CL	1,72 ±0,37a	8,74 ±0,21a	9,10 ±2,22a	57,96 ±2,92a

* 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 ($p < 0,05$).

Tabela 14 - Perfil branquimétrico de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	Brancura	Transparência	Grau de polimento
Irga 424 RI	44,5 ±0,15c	3,05 ±0,92a	117,67 ±1,97c
Guri Inta CL	46,52 ±0,20b	3,39 ±0,56a	126,83 ±3,54b
Titan CL	48,72 ±0,20a	3,96 ±0,05a	139,33 ±0,82a

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

Tabela 15 - Perfil colorimétrico de diferentes genótipos de arroz *in natura*

Genótipo	L	a	b	Chroma	Hue°
Irga 424 RI	68,89 ±1,25b	-0,70 ±0,09b	8,33 ±0,41a	8,36 ±0,41a	94,79 ±0,60b
Guri Inta CL	69,38 ±1,27b	-0,71 ±0,08b	7,42 ±0,36b	7,46 ±0,36b	95,50 ±0,66a
Titan CL	70,40 ±1,41a	-0,49 ±0,09a	6,39 ±0,44c	6,41 ±0,44c	94,36 ±0,86b

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