



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE AGRONOMIA “ELISEU MACIEL”



DISSERTAÇÃO

**EFEITOS DA TEMPERATURA DE SECAGEM E DA MODIFICAÇÃO DA
ATMOSFERA DE ARMAZENAMENTO NOS FITOQUÍMICOS, NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DE COCÇÃO DE GRÃOS DE ARROZ
PRETO**

Gustavo Heinrich Lang
Engenheiro Agrícola

Pelotas, 2018

**EFEITOS DA TEMPERATURA DE SECAGEM E DA MODIFICAÇÃO DA
ATMOSFERA DE ARMAZENAMENTO NOS FITOQUÍMICOS, NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DE COCÇÃO DE GRÃOS DE ARROZ
PRETO**

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Co-orientadores: Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Dr. Cristiano Dietrich Ferreira

Pelotas, 2018

**Aos meus pais, Carmen e Lenoir, e aos
meus irmãos Eduarda e Guilherme.**

Agradecimentos

Agradeço, antes de tudo, a Deus pela infinita bondade de ter me dado saúde e proteção para que eu pudesse encerrar com mérito mais essa etapa de minha vida.

Aos meus pais, Carmen e Lenoir Lang, pelo apoio e incentivo e, principalmente, por acreditar no meu potencial.

A minha namorada, Dianini Hüttner Kringel, por todo o amor, paciência e incentivo nos momentos difíceis.

Ao Laboratório de Grãos, juntamente com o Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, e a todos os professores envolvidos por disponibilizar de toda a estrutura e possibilidade de aprendizagem.

A MPB Agroindústria e MPB Fine & Whole Grains pelo fornecimento das amostras de arroz preto, e a CAPES, CNPq, SDECT-RS e Polo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul por apoio financeiro à pesquisa.

Ao orientador Maurício de Oliveira, por todo o estímulo a pesquisa, motivação e orientação durante o período de mestrado.

Aos co-orientadores, Nathan Levien Vanier e Cristiano Dietrich Ferreira, pelo companheirismo, apoio e incentivo a pesquisa.

A todos os colegas de pós-graduação pela convivência durante todo o período de mestrado, em especial aos colegas Igor Lindemann, Cristiano Ferreira, Jorge Goebel, Valmor Ziegler e Ricardo Scherer, e o estagiário de Iniciação Científica, Newton Timm, pelo apoio a minha pesquisa, trabalho em equipe, amizade e companheirismo.

Resumo

LANG, Gustavo Heinrich. **Efeitos da temperatura de secagem e da modificação da atmosfera de armazenamento nos fitoquímicos, nas propriedades físico-químicas e de cocção de grãos de arroz preto.** 2018, 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

As condições de secagem e armazenamento dos grãos são os principais fatores que afetam a estrutura e a composição química dos grãos, a qualidade do cozimento e a aceitabilidade dos consumidores. Contudo, as informações sobre os efeitos da temperatura de secagem e da atmosfera de armazenamento nas propriedades físico-químicas e de cocção dos grãos de arroz preto ainda são limitadas. Dessa forma, este estudo objetivou avaliar a influência da temperatura de secagem sobre o comportamento cinético, as características morfológicas, propriedades tecnológicas, físico-químicas e térmicas dos grãos de arroz preto do genótipo IAC 600. Bem como, a avaliar o conteúdo de compostos bioativos dos grãos secos nas diferentes temperaturas e armazenados por 12 meses sob atmosfera contendo ar natural (convencional), nitrogênio e vácuo. Os grãos de arroz preto secos a 60, 80 e 100 °C exibiram uma redução no rendimento de grãos inteiros, o que foi confirmado por ocorrência de fissuras na análise de microscopia. Houve uma redução no tempo de cocção, dureza e adesividade e um aumento na relação de reidratação dos grãos secos a 100 °C, em comparação com 20 °C. Também foi observado a 100 °C, aumento no pico de viscosidade e na viscosidade de quebra e reduções na temperatura de pasta, viscosidade final e retrogradação, indicando uma maior associação proteína-amido, confirmada pela redução na extração de proteínas solúveis em água e 2% SDS. As temperaturas do ar de secagem de 20, 40 e 60 °C são as mais indicadas para a manutenção dos teores de compostos fenólicos e antocianinas. A cianidina-3-O-glucosídeo se mostrou mais instável a elevação da temperatura em comparação a peonidina-3-glucosídeo. Após o armazenamento, o conteúdo de compostos fenólicos reduz de forma menos acentuada nos grãos armazenados com nitrogênio, em contraponto, no armazenamento à vácuo a redução é mais acentuada. As alterações do perfil colorimétrico dos grãos após as etapas de secagem e armazenamento estão de acordo com as alterações do conteúdo de antocianinas. Desse modo, a utilização dos parâmetros de coloração dos grãos pode ser um importante indicativo do efeito dos processos de pós-colheita no teor de antocianinas.

Palavras-chave: Arroz preto, cinética de secagem, propriedades físicas, propriedades tecnológicas, compostos bioativos.

Abstract

LANG, Gustavo Heinrich. **Effects of drying temperature and storage atmosphere modification on phytochemical, physical-chemical and cooking properties of black rice grains.** 2018, 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Drying process and storage conditions of grains are the main factors affecting the structure and chemical composition of rice, cooking quality and consumer acceptability. However, information on the effects of drying temperature and storage atmosphere on the physicochemical and cooking properties of black rice grains is still limited. Thus, this study aims to evaluate the influence of drying temperature on kinetic behavior, morphological characteristics, technological, physicochemical and thermal properties of black rice from IAC 600 genotype. As well as, evaluate the content of bioactive compounds of the dry grains at different temperatures and stored for 12 months under atmosphere containing natural air (conventional), nitrogen and vacuum. Black rice grains dried at 60, 80 and 100 °C exhibited a reduction in the head rice yield, which was confirmed by the occurrence of cracks in microscopy analysis. There was a reduction in cooking time, hardness and stickiness and an increase in rehydration ratio of the dried grains at 100 °C compared to 20 °C. It was also observed at 100 °C, increase in peak viscosity and breakdown and reductions in pasting temperature, final viscosity and setback, indicating a higher protein-starch association, confirmed by the reduction in the extraction of soluble proteins in water and 2% SDS. The drying air temperatures of 20, 40 and 60 °C are the most suitable for maintaining the contents of phenolic compounds and anthocyanin. Cyanidin-3-O-glucoside was shown to be more unstable at elevated temperature compared to peonidin-3-glucoside. After storage, the content of phenolic compounds reduces in a less accentuated form in the grains stored with nitrogen, in other hand, in the vacuum storage, the reduction is more accentuated. Changes in the colorimetric profile of the grains after the drying and storage conditions are in agreement with changes in anthocyanin content. Thus, the use of color parameters may be an important indicator of the effect of post-harvest processes on anthocyanin content.

Keywords: Black rice, drying kinetics, physical properties, technological properties, bioactive compounds.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura anatômica do grão de arroz	14
Figura 2. Estrutura dos ácidos fenólicos com seu esqueleto principal (anel benzênico) e suas cadeias laterais	16
Figura 3. Modificações nas curvas de DSC.....	19
Figura 4. Desenho esquemático do secador de leito fixo.....	25
Figura 5. Dessorção de umidade (A) e temperatura dos grãos (B) durante a secagem	32
Figura 6. Adimensional de água livre e modelo preditivo de Page.....	34
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos grãos de arroz preto secos a 20°C (A e B), 40°C (C e D), 60°C (E e F), 80°C (G e H) e 100°C (I e J).	36
Figura 8. DSC – anteriormente a secagem (A), 20°C (B), 40°C (C), 60°C (D), 80°C (E) e 100°C (F).....	38
Figura 9. Cromatogramas obtidos por LC-ESI-qToF-MS. Intensidade e tempo de retenção de picos encontrados para compostos fenólicos solúveis (A) e insolúveis (B)	49
Figura 10. Parâmetros L, a* e b* dos grãos após o armazenamento	52
Figura 11. Processo de degradação da cianidina-3-glucosídeo (A) em ácido protocatecuico (B)	57

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros do modelo de Page e difusividade de umidade	31
Tabela 2. Consumo de energia térmica e mecânica	33
Tabela 3. Grãos inteiros e Temperatura de transição vítrea	37
Tabela 4. Tempo de cocção, relação de reidratação e textura.....	40
Tabela 5. Solubilidades das proteínas em água e 2% SDS	41
Tabela 6. Propriedades de pasta da farinha	42
Tabela 7. Tempo de retenção e massa dos compostos fenólicos e antocianinas.....	48
Tabela 8. Parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas dos grãos após a secagem	50
Tabela 9. Conteúdo de antocianinas totais (mg ECG/g) após o armazenamento.....	53
Tabela 10. Compostos fenólicos solúveis e insolúveis individuais	55
Tabela 12. Conteúdo (mg AGE/g) de compostos fenólicos solúveis (PS) e insolúveis (PI)	58
Tabela 13. Conteúdo (mg CE/g) de flavonóides solúveis (FS) e insolúveis (FI).....	59

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Arroz de pericarpo preto.....	13
3.1.1 Compostos bioativos	15
3.2 Secagem de arroz	16
3.2.1 Temperatura de transição vítrea	18
3.2.2 Cinética de secagem	20
3.3 Armazenamento	21
4 CAPÍTULO 1 - Mudanças estruturais e qualidade de cocção de grãos de arroz preto em função da temperatura de secagem.....	23
4.1 Introdução	23
4.2 Material e métodos.....	25
4.2.1 Material.....	25
4.2.2 Configuração experimental.....	25
4.2.3 Cinética de secagem e determinação da difusividade de umidade.....	26
4.2.4 Rendimento de grãos inteiros.....	28
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	28
4.2.6 Temperatura de transição vítrea	28
4.2.7 Tempo de cocção	28
4.2.8 Relação de reidratação	29
4.2.9 Análise de textura.....	29
4.2.10 Solubilidade proteica	29
4.2.11 Propriedades de pasta	30
4.2.12 Análise estatística	30
4.3 Resultados e discussão.....	30
4.3.1 Cinética de secagem, difusividade de umidade e consumo energético	30
4.3.2 Formação de fissuras, grãos inteiros e Temperatura de transição vítrea.....	35
4.3.3 Tempo de cocção e relação de reidratação	39

4.3.4 Textura dos grãos cozidos (dureza e adesividade)	39
4.3.4 Solubilidade proteica	40
4.3.5 Propriedades de pasta	41
4.4 Conclusão	42
5 CAPÍTULO 2 - Influência da secagem e dos diferentes sistemas de armazenamento nos compostos bioativos	43
5.1 Introdução	43
5.2 Material e métodos	44
5.2.1 Armazenamento	44
5.2.2 Análises	45
5.3 Resultados e discussão	50
5.3.1 Influência da temperatura de secagem nos parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas	50
5.3.2 Influência dos sistemas de armazenamento nos parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas totais	51
5.3.3 Influência da temperatura de secagem no conteúdo de compostos fenólicos e flavonóides individuais	54
5.3.4 Efeitos da temperatura de secagem e dos sistemas de armazenamento no conteúdo de compostos fenólicos e flavonóides totais	57
5.4 Conclusão	60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

A preferência pelo consumo de uma determinada variedade de arroz depende muito da tradição cultural de cada região e da aceitabilidade dos consumidores. Atualmente grãos de arroz pigmentados como o arroz preto, tem recebido maior atenção dos consumidores que buscam uma alimentação mais saudável. Os efeitos benéficos desses grãos pigmentados são atribuídos a presença de compostos bioativos.

Contudo, nas operações de pós-colheita de grãos um dos principais desafios é a manutenção da qualidade do produto no período de armazenamento. Com esse intuito, a secagem surge como alternativa auxiliando em todo o processo, desde a possibilidade de antecipação da colheita até a comercialização padronizada do produto. O aumento da produtividade em termos de rendimento de grãos inteiros no processamento do arroz passa pela diminuição das fissuras originadas no processo de secagem. Assim, torna-se importante o estudo do controle do processo de secagem com o objetivo de diminuir prejuízos e manter as características desejáveis pelos consumidores.

No armazenamento, vários fatores como a umidade dos grãos, sua qualidade inicial, temperatura, umidade relativa e a atmosfera no ambiente de armazenamento podem interferir na qualidade dos grãos. Reações metabólicas são as principais responsáveis pelas alterações ocorridas na etapa de armazenamento, desse modo, a utilização de técnicas que diminuam o metabolismo dos grãos auxiliam na manutenção das características desejáveis de cocção e níveis nutricionais satisfatórios.

Com isso, objetivou-se avaliar a influência da temperatura de secagem nas características físico-químicas, térmicas, tecnológicas e de cocção dos grãos de arroz preto, assim como, o armazenamento destes grãos por um período de 12 meses em ambiente com atmosfera modificada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a influência da temperatura do ar de secagem (20, 40, 60, 80 e 100 °C) sobre o comportamento cinético, propriedades tecnológicas, físico-químicas e térmicas dos grãos de arroz preto, bem como avaliar o conteúdo de compostos fenólicos nos diferentes sistemas de armazenamento.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Avaliar o efeito da temperatura de secagem nas características tecnológicas dos grãos de arroz.

2.2.2 Avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem no conteúdo de compostos fenólicos e antocianinas.

2.2.3 Avaliar o efeito das diferentes atmosferas de armazenamento na degradação e/ou complexação dos compostos bioativos dos grãos de arroz preto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Arroz de pericarpo preto

As variedades de arroz pigmentado são conhecidas mundialmente pela presença de compostos bioativos que auxiliam em inúmeros benefícios à saúde humana e estão presentes em níveis elevados nos grãos, principalmente de pericarpo preto e vermelho (SOMPONG et al., 2011). Contudo, sua estrutura anatômica (Figura 1) é similar ao arroz de pericarpo marrom, modificando-se apenas em relação às dimensões.

O grão de arroz constitui-se da casca e da cariopse. O termo cariopse refere-se ao fruto do arroz quando maduro, o qual apresenta uma estrutura externa, fina e seca, denominada de pericarpo, e internamente uma camada volumosa denominada de endosperma (ELIAS et al., 2007). A casca dos grãos de arroz, que é constituída pela pálea e a lema, é responsável por proteger os grãos contra fungos e insetos e também pela regulação do equilíbrio hídrico durante o desenvolvimento do grão (ELIAS et al., 2007). A casca compreende de 16 a 28% da massa do grão de arroz (base seca) e seus principais constituintes são a celulose, hemicelulose e lignina, com alto teor de cinzas, formada principalmente por sílica (HUSNI et al., 2017).

A camada de aleurona, que representa de 5 a 8% do peso do arroz integral, é constituída de proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. Outra fração importante dos grãos de arroz é o gérmen, onde se encontra a maior concentração de lipídios. O grão de arroz descascado (integral) apresenta de 1,15 a 4,0% de lipídios em sua composição, os quais estão presentes predominantemente no embrião (gérmen), que possui aproximadamente 21% de óleo (MOONGNGARMA et al., 2012). Comparativamente ao amido, os lipídeos estão presentes em uma proporção muito menor nos grãos, no entanto a sua presença contribui significativamente para o processamento e as propriedades nutricionais (YOSHIDA; TOMIYAMA; MIZUSHINA, 2010). O óleo de arroz é amplamente utilizado na culinária asiática, e traz benefícios a saúde principalmente pela presença de tocotrienóis e tocoferóis, conhecidos coletivamente como vitamina E, e apresentam um alto potencial antioxidante (GOUFO; TRINDADE, 2014).

O endosperma, que representa cerca de 90% da cariopse do grão, é constituído principalmente por carboidratos, na forma de amido, e por proteínas

(ZHOU et al., 2002). As proteínas presentes no endosperma são reservas nutricionais dos grãos e são compostas principalmente por glutelinas (66-78%), prolaminas (2,6-3,3%), globulinas (9,6-10,8%) e albuminas (3,8-8,8%) (SILVA et al., 2017). O conteúdo total de proteínas nos grãos de arroz de pericarpo pigmentado podem variar conforme tratos culturais utilizados, clima e genótipos, contudo seu percentual varia de 7,1 – 8,3%. Dentre os seus benefícios, as proteínas do arroz são hipoalergênicas, ou seja, não desencadeiam nenhum tipo de alergia autoimune. Dessa forma, o arroz representa uma importante fonte nutricional e um interessante ingrediente para o desenvolvimento de produtos (AMAGLIANI et al., 2017).

O amido é o principal carboidrato de reserva dos vegetais, e depois de extraído constitui-se como o principal componente responsável pelas propriedades tecnológicas dos alimentos industrializados, podendo contribuir para diversas propriedades de textura (WANI et al., 2012). Ele é constituído das macromoléculas de amilose e amilopectina, que variam em percentual conforme o genótipo, e são classificados quanto ao seu percentual de amilose em arroz ceroso (0-2%), muito baixo (3-9%), baixo (10-19%), intermediário (20-25%) e alta amilose (>25%) (CAI et al., 2015).

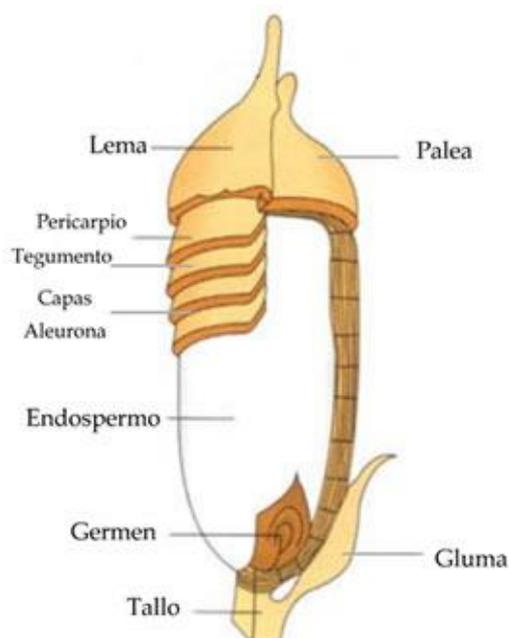


Figura 1. Estrutura anatômica do grão de arroz. Fonte: Vieira e Carvalho (1999)

Contudo, a característica principal destas variedades de arroz pigmentado são os elevados teores de ácidos fenólicos, flavonoides e antocianinas, que podem exibir atividades antioxidantes (KANEDA et al., 2006). O arroz de pericarpo preto destaca-

se principalmente pelo elevado conteúdo de antocianinas em comparação com o arroz de pericarpo marrom, porém a sua produtividade no campo ainda é baixa, e por isso, híbridos vêm sendo desenvolvidos para a melhoria desta característica (ZHANG et al., 2014). Segundo estudo realizado por Zhang et al. (2014), o arroz de pericarpo preto apresenta conteúdo de compostos fenólicos variando de 147,2 a 208,5 mg/100g, sendo sua coloração conferida principalmente pelas antocianinas presentes na camada de aleurona, variando de 0,8 a 784,3 mg/100g (SHAO et al., 2014; GOUFO; TRINDADE, 2014). As duas principais antocianinas encontradas em arroz preto são a cianidina-3-O-glucosídeo e peonidina-3-O-glucosídeo (HOU et al., 2013). Embora os compostos fenólicos sejam moléculas muito importantes, elas também podem ser facilmente degradadas durante as etapas de pós-colheita dos grãos

3.1.1 Compostos bioativos

Estudos de caracterização de cultivares de arroz preto produzidos em diferentes regiões do mundo já foram realizados com o intuito de quantificar os metabólitos presentes nestes grãos. A cianidina-3-glicosídeo e a peonidina-3-glicosídeo, encontradas nas células da superfície do grão, são um dos principais compostos responsáveis pela coloração escura do pericarpo dos grãos (YAWADIO et al., 2007; CHEN et al., 2006; HU et al., 2003). Além de antocianinas, compostos fenólicos presentes no arroz com pericarpo marrom (arroz branco integral) também foram identificados no arroz de pericarpo preto, e em quantidades superiores, principalmente os ácidos ferúlico e *p*-cumárico, além de outros, como os ácidos vanílico, siríngico, cafeico, gálico, protocatecuico, hidroxibenzóico, sinápico e clorogênico (TIAN et al., 2004; ZHOU et al., 2004), derivados do ácido benzóico e do ácido cinâmico (BALASUNDRAM et al., 2006), sendo estes encontrados na forma livre, e de conjugados solúveis ou insolúveis (ZHOU et al., 2004).

Os efeitos benéficos dos compostos fenólicos e das antocianinas decorrem de sua ação antioxidante, auxiliando na prevenção de danos celulares, doenças crônicas, envelhecimento, diabetes (HYUN; CHUNG, 2004; KOIDE et al., 1996;), arterioscleroses (XIA et al., 2006; LING et al., 2001), desenvolvimento de células cancerígenas (CHEN et al., 2006), hiperlipidemia (GUO et al., 2007; KWON et al., 2007), hipoglicemia (SASAKI et al., 2007), sendo a maior atividade antioxidante

observada nos grãos integrais e nos que possuem pericarpo vermelho e preto, quando comparado ao arroz beneficiado polido tradicionalmente consumido pela maior parte da população (NAM et al., 2005; TIAN et al., 2004; ZHOU et al., 2004).

Os ácidos fenólicos caracterizam-se estruturalmente pela presença de um anel benzênico, sendo que a diversidade de grupamentos que podem estar agrupados ao anel benzênico é que diferencia a grande variedade de ácidos fenólicos que são encontrados na natureza (ROBBINS, 2003). A estrutura básica dos ácidos fenólicos e as suas cadeias laterais é observado na Figura 2.

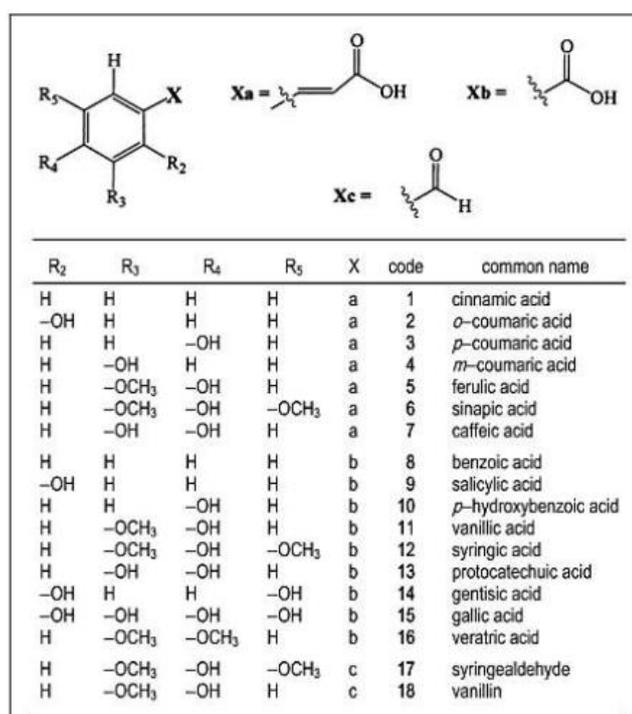


Figura 2. Estrutura dos ácidos fenólicos com seu esqueleto principal (anel benzênico) e suas cadeias laterais (Xa = derivados do ácido hidroxicinâmico; Xb = derivados do ácido hidroxibenzoico; aldeídos). Fonte: Robbins (2003).

3.2 Secagem de arroz

A água é um dos componentes principais que controla a atividade biológica dos produtos agrícolas e, conseqüentemente, sua conservação. A secagem é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e a estabilidade dos grãos, pois diminui a quantidade de água do material, reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (MENEGHETTI et al., 2012). A secagem deve ser feita até a obtenção de um grau de umidade conveniente, variando

conforme o produto (ELIAS et al., 2007). A secagem ocorre na presença de um gradiente de pressão de vapor de água, necessitando que a pressão de vapor do grão seja maior que a do ar. Tal gradiente, garante a difusão e redistribuição da água no interior dos grãos (GUIMARÃES, 2015).

A taxa de secagem ou velocidade de secagem é o coeficiente entre a quantidade de massa de água retirada do produto em função do tempo. A mesma depende da umidade inicial do produto, da capacidade e quantidade do ar de secagem, do método de secagem, das características de cada produto, da quantidade e profundidade da massa de produto que o ar deverá atravessar, bem como o tipo de secador a ser usado na operação (GUIMARÃES, 2015).

Embora inúmeros métodos de secagens estão sendo estudados, como micro-ondas (OLATUNDE et al., 2016), infravermelho combinado a secagem com ar quente (KHIR et al., 2011), secagem com vapor superaquecido (SEHRAWAT et al., 2016), e considerados eficientes para a manutenção da qualidade do arroz, ainda não apresentam viabilidade tecnológica para a sua aplicação na indústria. Dessa maneira, secagens com secadores de leito fluidizado, de leito inclinado ou leito fixo são as mais usualmente utilizadas (SARKER et al., 2014; SARKER et al., 2015)

Todas etapas de pós-colheita, envolvendo desde a colheita, secagem, armazenamento até o beneficiamento são importantes para o rendimento de grãos inteiros. O percentual de grãos inteiros (GI), cor e outros parâmetros de qualidade devem ser mantidos durante o processo de secagem. O rendimento de grãos inteiros é especialmente sensível ao modo de secagem, uma vez que as fissuras do grão formadas durante o processo de secagem podem reduzir drasticamente o GI (CNOSSEN; SIEBENMORGEN, 2003). Como tal, GI é comumente tomado como um indicador para avaliar o sucesso ou falha de um sistema de secagem de arroz, por isso, compreender a causa da formação de fissuras durante o processo de secagem é fundamental (SIEBENMORGEN; YANG; SUN, 2004).

Além das mudanças prováveis nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do produto, é necessária uma grande quantidade de energia no processo de secagem. Em comparação com outros processos de produção, o processo de secagem consome alta energia devido à eficiência energética relativamente baixa dos secadores e ao alto calor latente da evaporação da água (TOHIDI et al., 2017). SYAHRUL et al., (2002) relataram que 10-15% da energia total consumida na indústria

nacional no Canadá, na França e nos EUA, bem como 20-25% na Alemanha e na Dinamarca é utilizado na indústria de secagem. Assim, além da avaliação de qualidade do produto final, a análise de energia deve ser realizada para obter melhores condições de secagem, além de reduzir a energia necessária.

3.2.1 Temperatura de transição vítrea

Cnossen e Siebenmorgen (2000) propuseram inicialmente o conceito da Temperatura de transição vítrea para explicar a formação de fissuras de grãos de arroz durante o processo de secagem, embora vários pesquisadores tenham recomendado limites superiores para as temperaturas do ar de secagem do arroz (SIVAKUMAR et al., 2016; SARKER et al., 2013, 2015). Cnossen e Siebenmorgen (2003) descobriram que o fato de um grão de arroz estar acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea afeta significativamente vários parâmetros de secagem, incluindo a taxa de secagem e início da formação de fissuras nos grãos de arroz.

Se a temperatura do grão de arroz estiver abaixo da temperatura de transição vítrea, então o amido de arroz se encontra em estado vítreo, onde os grânulos de amido são compactos e a água associada ao amido é relativamente imóvel. Secagens nas temperaturas abaixo de temperatura de transição vítrea produz uma taxa de difusão de umidade lenta dentro dos grãos, resultando em uma taxa de secagem lenta e uma duração mais longa (CNOSSEN et al., 2002). Se a temperatura de secagem for superior a temperatura de transição vítrea, então o amido de arroz estará em estado de “borracha”, onde as macromoléculas de amido têm maior volume livre e a água no amido é mais móvel (PERDON et al., 2000). A umidade pode assim difundir para fora dos grãos mais rapidamente. Para este fim, a temperatura mínima do ar de secagem para um processo de secagem eficaz deve, teoricamente, ser escolhida superior à temperatura de transição vítrea. Entretanto, quanto mais rápida for a remoção de umidade, maior será o gradiente hídrico criado, pois a umidade superficial é removida mais rapidamente do que na parte interna do grão. Os gradientes de umidade dentro do grão produzem estresse que podem exceder a resistência à tração do grão de arroz, ocasionando as fissuras (YANG et al., 2003; FAN et al., 2000).

Várias técnicas podem ser usadas para medir a temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos, incluindo a calorimetria diferencial de varredura (DSC),

corrente estimulada termicamente (RMN) e análise termomecânica (TMA). Muitos investigadores que utilizam estes vários métodos estudaram a transição vítrea e o comportamento de gelatinização de sistemas de amido/água (ZHAO et al., 2017). Porém, atualmente alguns estudos foram realizados em sistemas com baixo conteúdo de umidade, em diferentes produtos como milho (CHUNG et al., 2004), semente de lótus (ZHAO et. al., 2017), beterraba (SAPPATI et al., 2017), alho (SHAFIUR et al., 2015) e cenoura (XU et al., 2014).

A Temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Algumas propriedades mudam com temperatura de transição vítrea e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc. (CANEVAROLO, 2006). A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mensura a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, gerando curvas que expressam seus resultados.

Estes eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC podem ser, basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, essas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S (Figura 3). Um exemplo característico é a transição vítrea (CANEVAROLO, 2004)

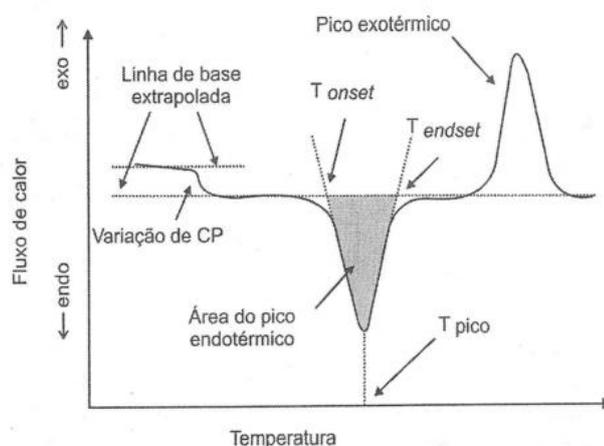


Figura 3. Modificações nas curvas de DSC. Fonte: Canevarolo (2004)

3.2.2 Cinética de secagem

No desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos, é de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante a remoção de água. A secagem de materiais úmidos é um processo complicado que envolve transferência simultânea de calor e massa (WANG et al., 2007). Atualmente, existem três tipos de modelos de secagem utilizados para descrever o fenômeno de secagem do produto agrícola, ou seja, o modelo teórico, que considera apenas a resistência interna à transferência de umidade entre o produto e o ar de aquecimento, e os modelos semi-teóricos e empíricos que consideram apenas a resistência externa (WANG; SINGH, 1978). Embora várias teorias tenham sido propostas para prever o comportamento da secagem de grãos e sementes, na maioria das vezes, as relações semi-empíricas e empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever o processo de secagem, apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER et al., 1992).

Os modelos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente, dependendo do período considerado. Na literatura vários modelos foram propostos para analisar a secagem de produtos higroscópicos. Henderson e Perry (1976) ajustaram seus dados experimentais ao modelo Newton para simular a camada fina de secagem de arroz. Agrawal e Singh (1977) usaram o modelo logarítmico para simular a camada fina de secagem de arroz de grãos curtos. Wang e Singh (1978) propuseram uma nova equação quadrática para ajustar os dados de secagem de camada única para arroz de grãos médios. Noomhorm e Verma (1986) apresentaram um modelo exponencial de dois termos para a secagem com baixa e alta temperatura do ar. Basunia e Abe (2001, 2005) descobriram que o modelo de Page produz um ajuste aceitável aos teores de umidade dos dados obtidos durante a secagem de grãos de arroz médio. Chen e Tsao (1994) usaram vários modelos para definir seus dados experimentais em uma secagem de camada fina e concluíram que o modelo de dois termos oferece o melhor ajuste entre eles. Das et al. (2004) mostraram que o modelo de Page descreve adequadamente os dados experimentais para a secagem de arroz com alto teor de umidade.

3.3 Armazenamento

A colheita dos grãos de arroz acontece sazonalmente durante o ano, o que torna as etapas de pós-colheita importantes e determinantes para a manutenção da qualidade dos grãos e também para suprir a demanda das indústrias de processamento desses grãos. Normalmente os grãos são colhidos com umidade entre 18-22%, ou seja, acima dos parâmetros ideais para o armazenamento (TOHIDI; SADEGHI; TORKI-HARCHEGANI, 2017). Dessa forma, para que os grãos permaneçam armazenados por longos períodos de tempo em silos ou armazéns de maneira segura até a sua industrialização ou comercialização, os mesmos necessitam passar pela etapa de secagem para redução da umidade a níveis próximos de 13%. (ELIAS et al., 2012)

As reações que ocorrem no armazenamento resultam em inúmeras mudanças nas propriedades químicas e físicas do arroz (PATINDOL et al., 2005; SODHI et al., 2003). Mudanças nas propriedades de pasta, cor, sabor e composição afetam a qualidade sensorial e de cocção dos grãos (TEO et al., 2000), e dependem da variedade de arroz e das condições de armazenamento. Tais modificações têm sido atribuídas a alterações nas paredes celulares e na estrutura de proteína, interação entre as proteínas com produtos da oxidação lipídica e interações entre amido e proteína (SODHI et al., 2003).

Para o armazenamento dos grãos, três técnicas podem ser utilizadas, podendo ser hermética, semi-hermética e convencional. No sistema convencional e no sistema semi-hermético, ocorrem trocas de ar entre a massa de grãos e o ambiente externo de armazenamento, dessa forma, os grãos tendem ao equilíbrio higroscópico, com o ambiente de armazenamento, através de fenômenos de sorção e dessorção (ELIAS et al., 2012).

Sabe-se que várias alterações podem ocorrer nas propriedades físico-químicas, tecnológicas e sensoriais de grãos de arroz de pericarpo pardo em função do armazenamento. No entanto, em grãos de arroz pigmentado, poucos estudos têm sido realizados durante o armazenamento. Ziegler et al. (2016) avaliaram os efeitos da temperatura de armazenamento de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, durante um período de 6 meses nas temperaturas de 16, 24, 36 e 40 °C. Eles observaram os maiores incrementos na coloração amarelada dos grãos de

pericarpo pardo quando armazenados na temperatura de 40 °C, que consequentemente irá afetar a tipificação deste produção. Já nos grãos de pericarpo preto houve um aumento dos parâmetros de luminosidade, e nos grãos de pericarpo vermelho diminuição do parâmetro que indica a coloração vermelha. Esses resultados podem ser associados a redução dos compostos que conferem coloração a esses grãos como as antocianinas e proantocianidinas (XU; CHANG, 2008). Em geral, eles indicaram que as temperaturas de armazenamento entre 16 e 24°C proporcionam as menores alterações nos parâmetros de coloração, textura e intenção de compra.

Em estudo realizado por Zhou et al. (2004), foi encontrado redução no conteúdo de ácidos fenólicos ligados em arroz integral e polido durante o armazenamento, e essa redução foi maior a 37°C do que a 4°C, entretanto, a concentração de ácidos fenólicos livres no arroz polido aumentou significativamente durante o armazenamento, provavelmente como resultado da liberação enzimática ou não enzimática de ácidos fenólicos ligados, sendo que novos estudos precisam ser realizados para entendimento do comportamento de outros compostos presentes nos grãos de diferentes colorações de pericarpo, em diferentes condições de armazenamento.

Contudo, nos últimos anos tem-se observado um aumento significativo das pesquisas acerca da utilização de atmosfera modificada ou controlada para a manutenção da qualidade dos grãos durante o armazenamento. Define-se atmosfera modificada aquela em que, após o enchimento do silo, o ar que circunda os grãos é retirado ou substituído por um gás inerte e o silo é fechado até a retirada dos grãos. Enquanto que, durante o armazenamento com atmosfera controlada, a atmosfera gerada dentro do silo é constantemente monitorada e mantida nas condições necessárias (ELIAS et al., 2012).

Poucos estudos abordam o armazenamento com modificação da atmosfera em grãos de arroz. Porém, Norkaew et al. (2017) avaliaram o efeito do armazenamento em embalagens plásticas com adição de nitrogênio, convencional e à vácuo nos compostos bioativos de arroz preto. Segundo os autores, as menores reduções no conteúdo de compostos fenólicos e antocianinas ocorreram nos grãos armazenados na atmosfera modificada com nitrogênio, enquanto que, as maiores reduções ocorreram nos grãos armazenados à vácuo.

4 CAPÍTULO 1 - Mudanças estruturais e qualidade de cocção de grãos de arroz preto em função da temperatura de secagem

4.1 Introdução

Os grãos de arroz pigmentado como o arroz preto, possuem elevada atividade antioxidante, antimutagênica, anti-inflamatória e anti-hipertensiva (ICHIKAWA et al., 2001; ZHOU et al., 2014). Para que sejam mantidos os fatores benéficos e a qualidade sanitária e tecnológica, os grãos de arroz colhidos geralmente com umidades acima de 18% necessitam passar pela etapa de secagem (TOHIDI; SADEGHI; TORKI-HARCHEGANI, 2017).

Os principais estudos relacionados a secagem de arroz são realizados com secadores intermitentes, de leito fluidizado e leito fixo (SARKER; IBRAHIM; AZIZ; PUNAN, 2015; TOHIDI ET AL., 2017; IGUAZ; RODRÍGUEZ; VÍRSEDA, 2006). A secagem é baseada na transferência simultânea de calor e massa, gerando um gradiente de umidade do interior para a periferia do grão, regulado pela taxa de difusividade de água no material (KESBI; SADEGHI; MIREEI, 2016; KHIR; PAN; SALIM; HARTSOUGH; MOHAMED, 2011). Os fenômenos de difusão são extremamente complexos e difíceis de serem preditos, pois são influenciados pela estrutura física, química e conteúdo de água dos grãos (KHIR et al., 2011).

A qualidade dos grãos submetidos ao processo de secagem está diretamente relacionada a matriz do produto, no entanto, não foram encontrados na literatura estudos com secagem de grãos de arroz preto. O conhecimento da cinética de secagem dos produtos vegetais é essencial para projetar e otimizar o controle da qualidade durante o processo de secagem (YANG; ZHU; ZHU, 2015). Além da otimização do processo de secagem, a difusividade da água no interior dos grãos também está intimamente ligada a estrutura vítrea e a temperatura a qual os grãos são submetidos (SIEBENMORGEN; QIN; JIA, 2005). Elevadas temperaturas de secagem e a taxa de remoção de água afetam a integridade física do arroz, ocasionando fissuras internas, no entanto alguns autores relatam que o processo de temperagem pode reduzir a formação de fissuras (HASHEMI; SHIMIZU, 2008; IGUAZ; RODRÍGUEZ; VÍRSEDA, 2006; YANG; JIA; SIEBENMORGEN; PAN; CNOSSEN, 2003). As fissuras também estão relacionadas a temperatura de transição vítrea do amido, pois a remoção de água é favorecida quando o material se encontra no estado

de “borracha”, sendo a formação de fissuras diretamente proporcional a velocidade de transição de estado de “borracha” para vítreo (HASHEMI; SHIMIZU, 2008; PERDON; SIEBENMORGEN; MAUROMOUSTAKOS, 2000).

Além das fissuras, outras propriedades tecnológicas dos grãos de arroz podem ser alteradas. Jaiboon et al. (2011) reportaram absorções de água de 33,7% (secagem ao sol), 37,8% (90°C) e 55,7% (150°C) em grãos de arroz, e atribuíram este aumento na absorção de água ao aumento de fissuras. A qualidade da cocção também é afetada na pós-colheita, de acordo com Meullenet, Marks, Griffin e Daniels (1999), o processo de secagem e armazenamento afeta a dureza, a viscosidade, a brancura e o sabor dos grãos após o cozimento. A textura do arroz cozido é um dos principais determinantes da qualidade do arroz e tem sido utilizada como indicador de aceitação/preferência do consumidor (SALEH; MEULLENET, 2013), dessa forma, o controle dos processos de pós-colheita é importante para manutenção de características desejáveis. Outros componentes, como proteínas e amido, também influenciam a absorção de água e o comportamento de cozimento. Em altas temperaturas de secagem, de acordo com Da Cruz et al. (2015), a restrição de absorção de água dos grânulos de amido ocorre devido ao fortalecimento da matriz de proteína ao redor dos grânulos. As mudanças causadas pela temperatura de secagem também influenciam a solubilidade e a digestibilidade das proteínas dos grãos de arroz (GAYIN et al., 2016). O RVA (*Rapid visco analyser*) tem sido usado para verificar mudanças no amido isolado do arroz armazenado (ZIEGLER et al., 2017), nas propriedades de pasta do arroz submetido a tratamentos térmico de baixa umidade (ARNS et al., 2014) e alterações nas propriedades reológicas do amido e da proteína do sorgo submetidos à diferentes condições de secagem (DA CRUZ et al., 2015).

O armazenamento de arroz preto em condições adequadas é necessária para preservação da qualidade nutricional e de compostos bioativos, portanto a etapa de secagem é importante para redução da umidade a níveis ideais de armazenamento. Devido a isso objetivou-se investigar a influência da temperatura do ar de secagem no comportamento cinético, características morfológicas, propriedades tecnológicas, físico-químicas e térmicas dos grãos de arroz preto.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Material

Foi utilizado arroz preto do genótipo IAC 600. O arroz foi produzido no município de Jaguarão, RS, Brasil (32°33' latitude sul e 53°22' longitude oeste) na safra 2015/2016. Imediatamente após a colheita, o arroz foi transportado para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), onde o experimento foi conduzido. Os grãos foram limpos e armazenados em embalagens de polietileno (2mm de espessura) a uma temperatura de 15°C (sala climatizada) para posterior secagem. A umidade inicial de 18,7% foi determinada por secagem em estufa durante 3h a 140°C (ASAE, 2000).

4.2.2 Procedimento experimental

A massa dos grãos foi seca usando um secador de leito fixo experimental, com potência para aquecimento do ar de 10kW. O consumo energético foi monitorado através de um medidor de consumo de energia, onde todo sistema é ligado. As amostras (2,0kg) foram colocadas dentro da câmara de secagem, com um diâmetro de 0,30m e uma profundidade do leito de grãos de 0,15m (Figura 4).

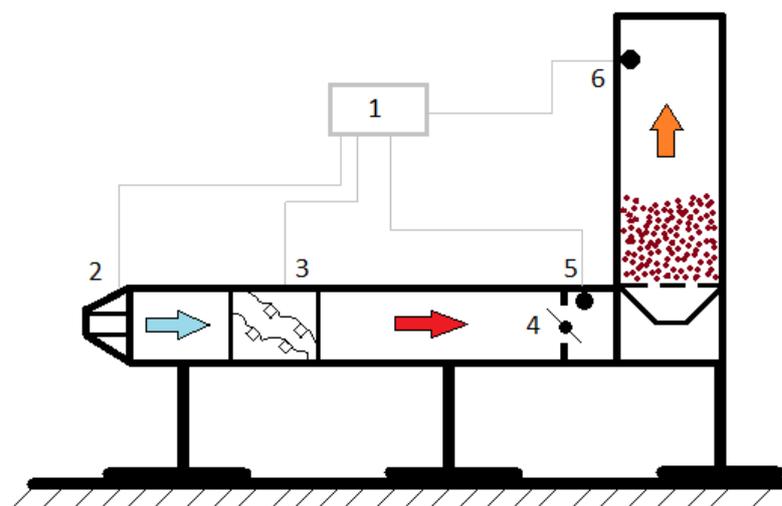


Figura 4. Desenho esquemático do secador de leito fixo usado. Caixa de comando (1), ventilador (2), resistência elétrica (3), controle de vazão (4), sensor de temperatura (5,6)

As amostras foram submetidas a cinco temperaturas do ar de secagem (20, 40, 60, 80 e 100°C) e um fluxo de ar ajustado a 0,5m/s. A secagem das amostras foi concluída quando os grãos atingiram 13% de umidade, que foi controlado pela diferença de massa de acordo com a Eq. (1). Outros parâmetros, como a umidade relativa e a temperatura do ar ambiente, a temperatura do ar de entrada na massa de grãos, temperatura e umidade relativa do ar de saída do secador e temperatura da massa de grãos foram controlados durante a secagem através de um termo higrômetro. Após a secagem, os grãos foram colocados em caixas térmicas por um período de cerca de 1h, permitindo um resfriamento lento e depois armazenados em uma embalagem plástica selada sob refrigeração (5°C).

$$mf = mi * \left(\frac{100 * Ui}{100 * Uf} \right) \quad (1)$$

onde mf é o peso da amostra final (g), mi o peso da amostra inicial (g), Ui a umidade inicial (g/g) e Uf é a umidade final (g/g).

4.2.3 Cinética de secagem e determinação da difusividade de umidade

O cálculo da umidade de equilíbrio dos grãos a cada temperatura de secagem foi realizado utilizando a equação de Henderson modificada (Eq. 2), considerando os parâmetros de umidade e temperatura do ar coletados durante a secagem.

$$X_e = \frac{(0.01 * (\ln(1 - RH)))}{(a * (T + b))^{(1/c)}} \quad (2)$$

onde X_e é a umidade de equilíbrio (g/g), RH é a umidade relativa do ar de secagem, T é a temperatura do ar de secagem, valores de $a = -0.000035502$, $b = 27.396$, e $c = 2.31$ são parâmetros previamente estipulados para grãos de arroz (ASAE D245.5, 1995).

A taxa de umidade adimensional foi calculada através da Eq. (3), onde X é o teor de umidade em cada instante, X_e é a umidade de equilíbrio calculada e X_0 é a umidade inicial do grão, antes da secagem.

$$MR = \frac{(X - X_e)}{(X_0 - X_e)} \quad (3)$$

Para investigar o comportamento cinético da secagem do arroz preto, foi utilizado o modelo de Page (Eq. 4) (Page, 1949).

$$MR = \exp(-kt^n) \quad (4)$$

As difusividades de umidade dos grãos de arroz preto foram estimadas pela equação de difusão (lei de Fick) e pelo método da inclinação (DUC, HAN, KEUM, 2011; KHIR, PAN, SALIM, HARTSOUGH e MOHAMED, 2011). Para partículas esféricas, o mecanismo de difusão de umidade pode ser representado pela Eq. (5) (BROOKER; BAKKER-ARKEMA e HALL, 1974)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (5)$$

De acordo com Crank (1975), uma solução analítica da Eq. (5) podem ser obtidas assumindo algumas condições: (a) o teor de umidade deve ser uniformemente distribuído ao longo da massa de grãos; (b) a transferência de massa é simétrica do centro da esfera; (c) no início da secagem, a superfície dos grãos atinge o teor de umidade de equilíbrio; (d) resistência superficial negligenciável para transferência de massa; (e) transferência de massa ocorre por mecanismo difusivo; (f) o encolhimento dos grãos é insignificante e o coeficiente de difusão é constante durante a secagem (DUC; HAN; KEUM, 2011). Com estas premissas, as condições iniciais e de fronteira são usadas e o modelo de difusão de umidade de corpos esféricos pode ser resolvido pela Eq. (6) (CRANCK, 1975),

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_{eff}}{R^2} t\right) \quad (6)$$

onde D_{eff} é a difusividade da umidade (m^2/s); MR é taxa de umidade (adimensional); e R é um raio equivalente de arroz preto (m). O raio equivalente é definido como o raio de uma esfera com o volume equivalente do produto.

4.2.4 Rendimento de grãos inteiros

O rendimento de grãos inteiros foi realizado nos grãos esbramados. Os grãos de arroz em casca secos (100 g) foram descascados através de um Engenho de provas Zaccaria (Tipo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Limeira, SP, Brasil), sendo posteriormente separados os grãos de arroz inteiros. A porcentagem (%) é calculada considerando o peso inicial da amostra em casca (100g).

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

As mudanças estruturais do arroz em função da temperatura de secagem foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os grãos de arroz preto foram imersos em nitrogênio líquido com o objetivo que facilitar a sua quebra na seção transversal e em seguida montados em *stubs* de alumínio usando uma fita adesiva de carbono dupla face (Ted Pella, Inc, Redding, CA, EUA). Após os *stubs* foram revestidas por pulverização com ouro-paládio (Denton Vacuum, Inc., Moorestown, NJ, EUA). As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi S4700 (Hitachi, Japão). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 kV, com uma ampliação de 43x e 1000x.

4.2.6 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea dos grãos de arroz preto foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão), seguindo o método descrito por Perdon et al. (2000), com modificações. Um grão inteiro dividido em três partes foi colocado em uma panela de alumínio e selado hermeticamente (Mettler, ME-27331), sendo usado uma panela vazia como referência. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min e um intervalo de temperatura de 5 a 105°C. A temperatura de transição vítrea de cada amostra foi determinada identificando a mudança de inclinação na linha de base do termograma.

4.2.7 Tempo de cocção

O tempo de cocção do arroz preto descascado foi determinado de acordo com o método descrito por Juliano e Bechtel (1985). Os grãos de arroz preto foram

considerados cozidos quando todos os grãos distribuídos em uma placa de vidro não apresentavam opacidade. Os resultados foram expressos em minutos.

4.2.8 Relação de reidratação

A relação de reidratação (RR) das amostras de arroz preto foi realizada utilizando o método de Cao et al. (2016). Os grãos de arroz (5,0 a 8,0g) foram submersos em água destilada a 100°C, permanecendo nestas condições durante um período de 10 minutos. No final do procedimento, o RR foi calculado de acordo com a Eq. (7).

$$RR = W_r/W_d \quad (7)$$

onde *RR* é a relação de reidratação (g/g), *W_r* peso dos grãos reidratados (g) e *W_d* peso dos grãos secos (g).

4.2.9 Análise de textura

O perfil textuométrico foi realizado de acordo com o método descrito por Juliano e Bechtel (1985). O perfil textuométrico foi determinado em grãos após o cozimento através do equipamento da marca Stable Micro Systems Texture Analysers, modelo TA.XTplus, com uma célula de carga de 5kg, probe de 25 mm e dois ciclos de compressão com velocidade de 1,7mm/seg, como descrito por Park et al. (2001). Os parâmetros avaliados foram a dureza e adesividade.

4.2.10 Solubilidade proteica

As proteínas de arroz preto foram extraídas com dois solventes diferentes: (1) água destilada; e (2) água destilada contendo 2% de SDS (dodecilsulfato de sódio). Foram adicionados 10mg da amostra em 10mL dos respectivos solventes. O material foi homogeneizado durante 30min num agitador magnético (Fisatom 752/6). Após a extração, o material foi centrifugado (5430-R, Eppendorf AG, Alemanha) a 10.000g durante 10min. O sobrenadante foi filtrado na membrana de poli sulfato de sódio (PSE) (0,45µm). Foi recolhida uma alíquota de 2mL da solução de SDS (2%) e água após a

centrifugação. O teor de nitrogênio do sobrenadante foi determinado pelo método de Kjeldhal e o teor de proteína obtido pela multiplicação do fator de conversão 5,95 (AOAC, 2006). Os resultados foram expressos em porcentagem.

4.2.11 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta da farinha de arroz preto foram determinadas com um Analisador de Viscosidade Rápido (RVA-4; Newport Scientific, Warriewood, Austrália) e um perfil de Análise Padrão 1, de acordo com o método descrito por Ziegler et al. (2017). A viscosidade foi expressa em unidades visco rápidas (RVU). A temperatura de pasta, a viscosidade do pico, a viscosidade de quebra, a viscosidade final e a retrogradação foram registradas.

4.2.12 Análise estatística

Para os modelos estudados, avaliou-se a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR). As determinações analíticas foram realizadas em triplicata e os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguido pelo teste de Tukey com 5% de significância.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Cinética de secagem, difusividade de umidade e consumo energético

Foram observadas reduções no tempo de secagem conforme o aumento na temperatura do ar de secagem, obtendo-se valores de 690, 80, 40, 25 e 10min, respectivamente nas temperaturas de 20, 40, 60, 80 e 100°C (Figura 5A). As temperaturas da massa de grãos atingiram valores de 20, 36, 47, 65 e 79°C para as temperaturas do ar de 20, 40, 60, 80 e 100°C, respectivamente, ao final do processo de secagem (Figura 5B). Estes resultados são semelhantes ao estudo de Xing-jung et al. (2016), que avaliaram a secagem de 6 cultivares de arroz chineses submetidos as temperaturas de 45 a 70°C e também reportaram que a taxa de dessorção de umidade aumenta com o aumento na temperatura.

O modelo de Page descreveu satisfatoriamente a cinética de secagem dos grãos de arroz preto (Figura 6). As taxas de secagem (k) aumentaram conforme o

aumento na temperatura de secagem, variando de 0,88 à $10,45 \times 10^2/\text{min}$, respectivamente nas temperaturas de 40 e 100°C (Tabela 1). Em todas as temperaturas de secagem foram encontrados altos valores do R^2 variando de 0,987 (20°C) a 0,998 (60°C). Sarker et al. (2015) estudaram a cinética de secagem de grãos de arroz de pericarpo marrom em um secador industrial de leito fluidizado através da utilização do modelo de Page, e concluíram que o modelo descreveu de forma satisfatória a cinética de secagem.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de Page e difusividade de umidade

Parâmetros	Temperatura de secagem ($^\circ\text{C}$)					
	20	40	60	80	100	
Page	k ($10^2/\text{min}$)	$1,46 \pm 0,28$	$0,88 \pm 0,03$	$1,74 \pm 0,13$	$1,11 \pm 0,36$	$10,45 \pm 0,66$
	n	0,698	1,034	0,907	1,164	0,666
	R^2	0,987	0,996	0,998	0,992	0,998
	EMR	0,038	0,012	0,005	0,012	0,008
Difusividade	D_{eff} (m^2/s)	1,00	2,82	3,03	4,05	13,00
	R^2	0,956	0,905	0,895	0,806	0,857
	EMR	4,410	5,390	3,120	3,770	4,340
	p	$> 0,001$	$> 0,001$	$> 0,001$	0,005	0,009

k = taxa de secagem, n = parâmetro da equação de Page, R^2 = coeficiente de determinação, R^2_{adj} = coeficiente de determinação ajustado, EMR = erro médio relativo, D_{eff} = difusividade ($\times 10^{-11}$).

Com o aumento na D_{eff} de $1,00 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (20°C) para $13,00 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (100°C) ocorreu a redução no tempo de secagem (Figura 5). A D_{eff} corresponde à magnitude das taxas de secagem afetadas pela temperatura de secagem. Ou seja, quanto maiores as taxas de secagem (Tabela 1), maiores serão os valores de D_{eff} (TOHIDI et al., 2017). Outros fatores também afetam a D_{eff} , como a estrutura física (diâmetro dos grãos e estado “vítreo” ou de “borracha”) e composição química dos produtos (TOHIDI et al., 2017). Não foram encontrados estudos semelhantes com secagem de arroz preto. Contudo, Khanali, Banisharif e Rafiee (2016) estudaram a D_{eff} em grãos de arroz marrom nas temperaturas de 50, 60 e 70°C , relatando um aumento nos valores de D_{eff} conforme o aumento da temperatura de secagem, variando de 4,78 a $12,71 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, nas temperaturas de 50 a 70°C , e velocidade do ar de 2,3m/s. Os valores relatados por Khanali et. al. (2016), superiores à este estudo, devem-se a maior velocidade do ar de secagem utilizada (2,3m/s).

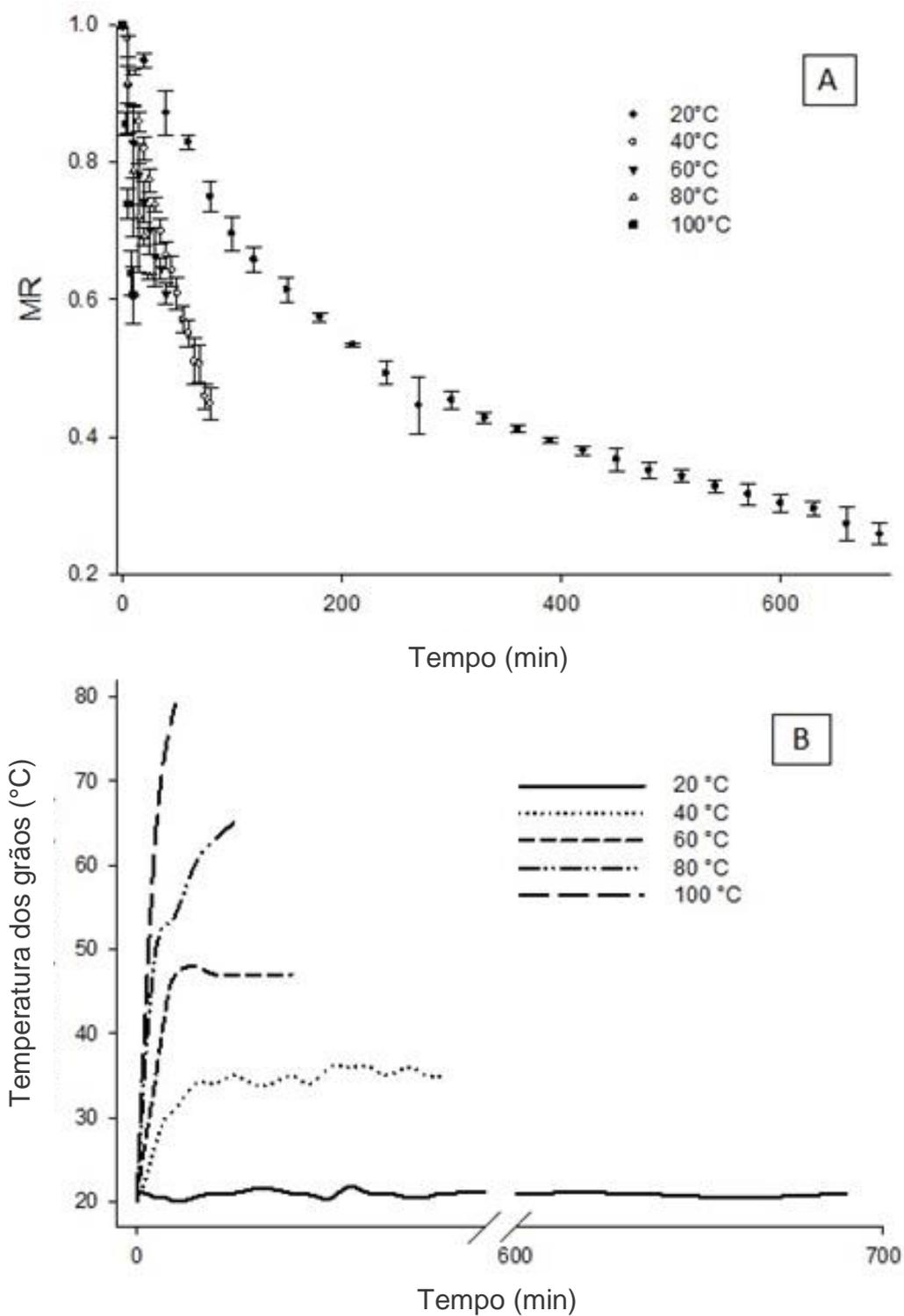


Figura 5. Dessorção de umidade (A) e temperatura dos grãos (B) durante a secagem

O consumo de energia térmica e mecânica é maior quanto menor a temperatura do ar de secagem (Tabela 2), variando de 9,5 a 2,0kWh nas temperaturas

de 20 e 100°C, respectivamente. A energia mecânica é definida como a energia necessária para a movimentação do sistema de ventilação do secador, enquanto que, a energia térmica é definida com a energia necessária para o aquecimento do ar de secagem (TOHIDI et al., 2017). Neste estudo, a energia térmica e mecânica foram meças de forma conjunta. Nas temperaturas de 80 e 100°C o consumo de energia se manteve constante (2,0kWh). Possivelmente a redução do consumo de energia térmica na temperatura de 80°C foi compensada pelo aumento do consumo de energia mecânica, devido ao tempo mais prolongado (Figura 5), não resultando assim em diferenças com a temperatura de 100°C. Estes resultados estão de acordo com Tohidi et al. (2017) que estudaram o consumo energético de uma secagem em leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C. Eles observaram reduções no consumo de energia de até 5 vezes quando a temperatura de secagem aumentou de 40 para 80°C. A eficiência energética em um processo de secagem de materiais biológicos pode variar conforme a temperatura, velocidade e umidade relativa do ar de secagem (KHANALI et al., 2016).

Tabela 2. Consumo de energia térmica e mecânica

Temperatura de secagem	kWh inicial	kWh final	kWh
20	2863,5	2873,0	9,5
40	2859,0	2863,0	4,0
60	2846,5	2849,5	3,0
80	2838,0	2840,0	2,0
100	2830,0	2832,0	2,0

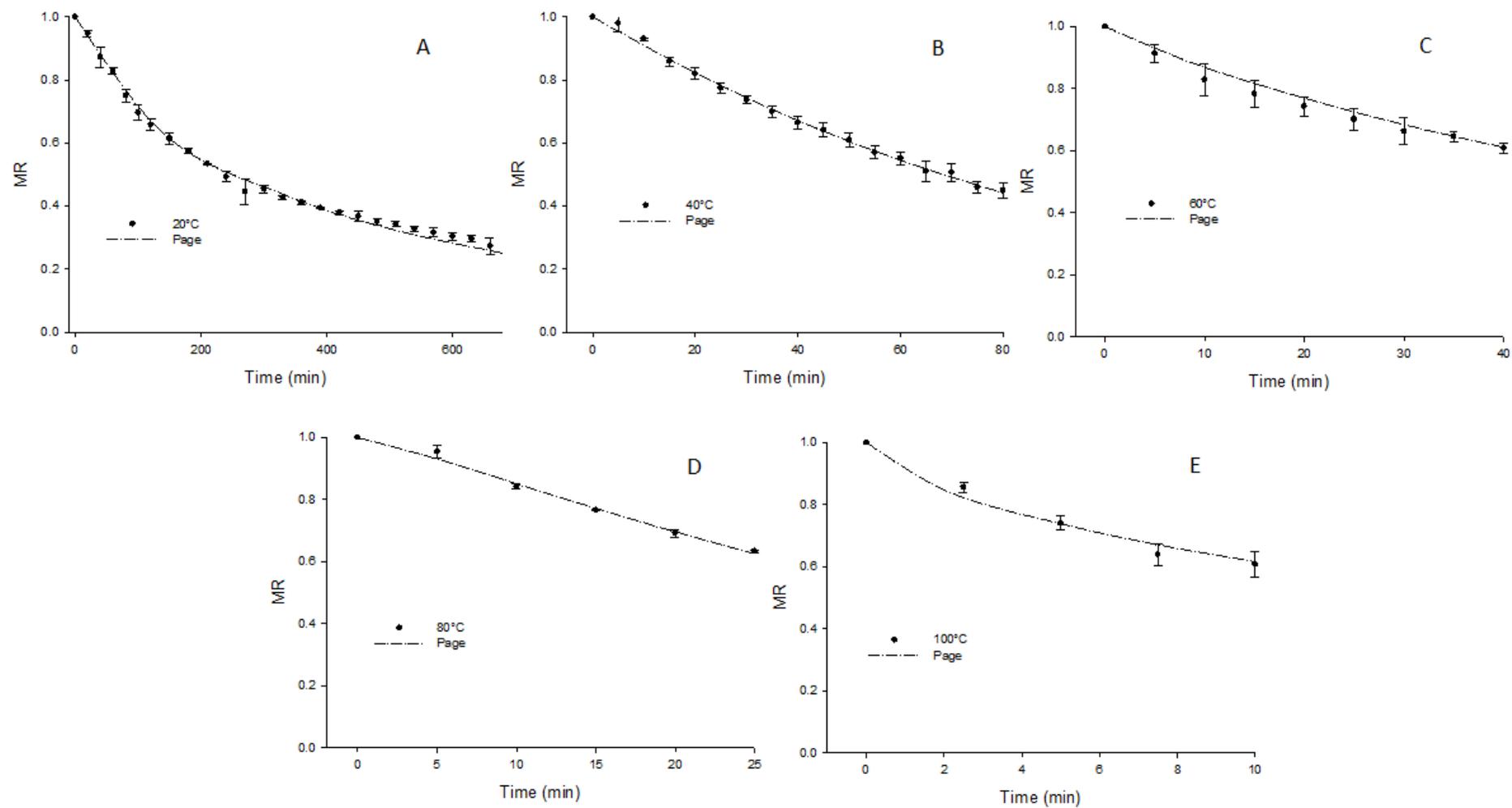


Figura 6. Adimensional de água livre e modelo preditivo de Page. 20°C (A), 40°C (B), 60°C (C), 80°C (D) e 100°C (E).

4.3.2 Morfologia, grãos inteiros e temperatura de transição vítrea

Mínimas alterações foram observadas na estrutura dos grãos de arroz preto nas temperaturas de secagem de 20 e 40°C (Figuras 7A e 7C), sendo possível a visualização dos grânulos de amido poliédricos e bem definidos (Figuras 7B e 7D). Esses resultados estão de acordo com Arns et al. (2015) que reportaram grânulos de amido poliédricos em grãos de arroz em seu estado nativo (não submetidos a processos térmicos). Na temperatura de 60°C (Figura 7E) foram observadas fissuras primárias não atingindo toda a espessura do grão, enquanto que na temperatura de 80°C (Figura 7G) a fissura primária atingiu toda espessura do grão. Na temperatura de 100°C (Figura 7I) as fissuras primárias atingiram toda a espessura do grão, ocorrendo a formação de fissuras secundárias. Embora a D_{eff} seja muito semelhante nas temperaturas de secagem de 40°C ($2,82 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$) e 60°C ($3,03 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$), quando os grãos são submetidos à temperatura de 60°C é possível identificar o início da formação de fissuras. Este fato está relacionado com as diferenças termofísicas entre o estado “vítrea” e “borracha”, que ocorreram à medida que o uso de 60°C na secagem, fez com que a temperatura de transição vítrea dos grãos fosse atingida. Isso não ocorreu na secagem à 40°C.

A medida que houve aumento nas temperaturas de secagem, foram observadas modificações externas nos grânulos de amido, com perda da definição da forma poliédrica e a ocorrência da compactação celular (Figura 7F, 7H, 7I e 7J). Estas alterações na estrutura do arroz e dos grânulos de amido observadas nas temperaturas mais elevadas de secagem provavelmente são oriundas da complexação entre as proteínas do endosperma e o amido. Os grãos de arroz preto apresentavam antes da secagem 18,7% de umidade, sendo inferior ao conteúdo de água necessário para gelatinização do amido. Segundo Arns et al. (2015) a morfologia dos grânulos de amido de arroz é minimamente alterado quando o arroz é submetido ao processo térmico em baixa umidade. Nos resultados obtidos por eles, não ocorrem modificações na estrutura do amido extraído de grãos com 13% de umidade submetidos a HMT (*High Moisture Treatment*). O endosperma do arroz apresenta 78% de amido e 6,3-7,1% de proteínas de reserva, compostas principalmente de glutelina (79-83%), fortemente aderida a superfície (AMAGLIANI et al., 2017), e quando

submetidos a temperaturas elevadas de secagem são parcialmente desnaturadas (LUPANO; AÑÓN, 1987).

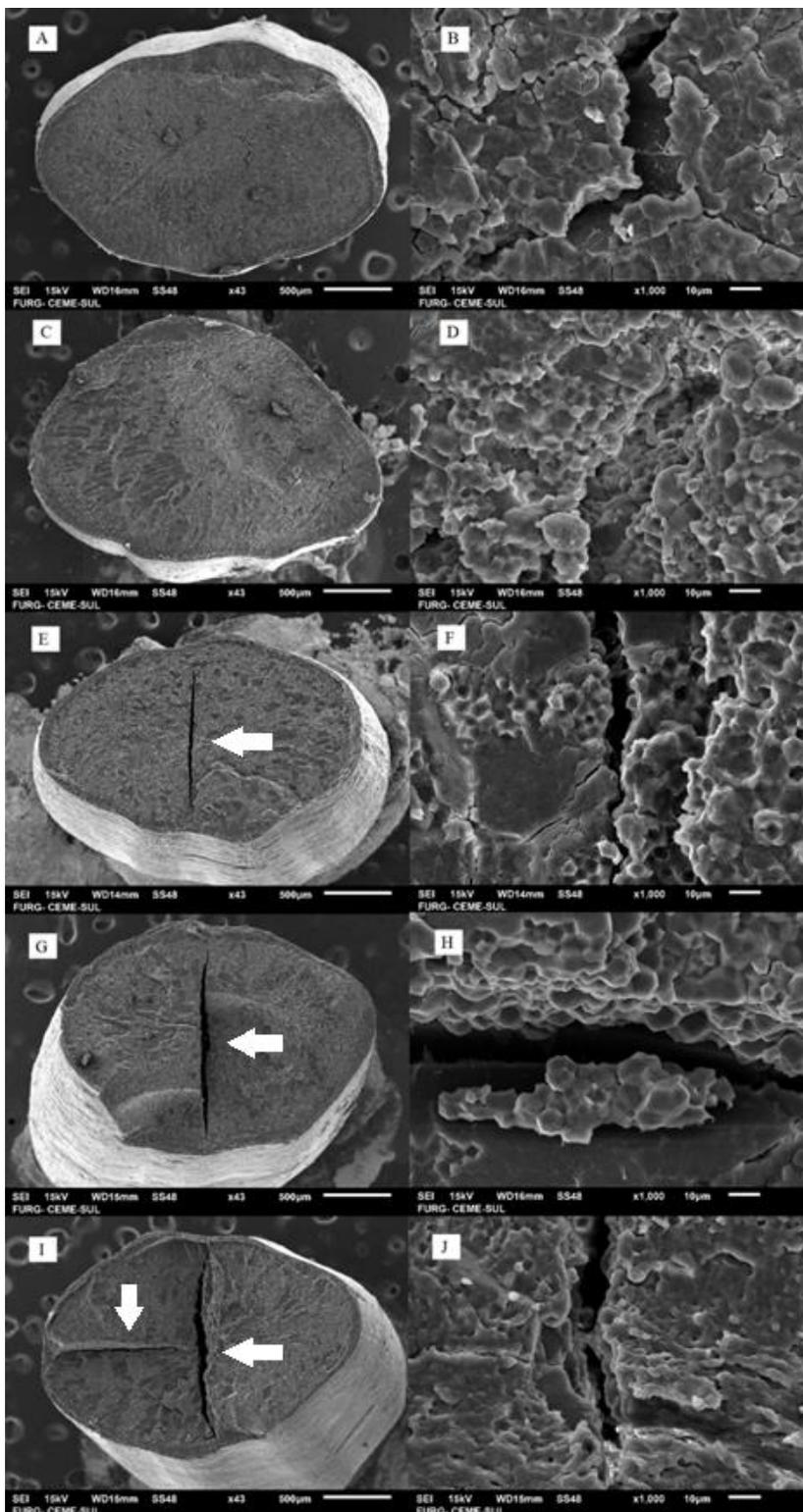


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos grãos de arroz preto secos a 20°C (A e B), 40°C (C e D), 60°C (E e F), 80°C (G e H) e 100°C (I e J).

Não foram observadas alterações no rendimento de grãos inteiros dos grãos de arroz preto secos nas temperaturas de 20°C (79,10%) e 40°C (79,65%) (Tabela 3). Nas temperaturas de 60, 80 e 100°C foram observadas reduções ($P < 0,05$) de 10,89, 34,50 e 54,64%, respectivamente, quando comparados à temperatura de 20°C. As maiores reduções no rendimento de grãos inteiros nas temperaturas de 80 e 100°C deste estudo estão de acordo com o *National Standard for Cereal Drying NY/T 988–2006* estabelecido pelo governo chinês, que indicam temperaturas inferiores a 70°C para secagem de arroz como ideais para manutenção da qualidade (MOAPRC, 2006). Segundo Yang et al. (2003) a redução no rendimento de grãos inteiros ocorre quando os grãos ultrapassam a Temperatura de transição vítrea, passando do estado “vítreo” para o estado de “borracha”. No entanto, realizando a temperagem posteriormente a secagem ocorre o aumento no rendimento de grãos inteiros. A diminuição do rendimento de grãos inteiros está diretamente ligada a intensidade das fissuras conforme o aumento na temperatura de secagem (SIEBENMORGEN et al., 2005; IGUAZ; RODRÍGUEZ; VÍRSEDA, 2006; YANG et al., 2003).

Tabela 3. Grãos inteiros e Temperatura de transição vítrea

Temperatura de secagem (°C)	Grãos inteiros* (%)	Temperatura de transição vítrea (°C)
20	79,10 ± 0,10 ^a	49,91
40	79,65 ± 0,54 ^a	52,52
60	71,33 ± 0,50 ^b	50,53
80	58,80 ± 2,83 ^c	50,15
100	51,15 ± 3,04 ^d	51,01

*As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

A temperatura de transição vítrea nos grãos de arroz preto anteriormente a secagem foi 35,76°C com 18,7% de umidade (Figura 8 e Tabela 3). Após a secagem foram observadas temperatura de transição vítrea variando de 49,9 a 52,5°C, para as diferentes temperaturas do ar de secagem, variando de 11,5 a 12,5% de umidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Sablani et al. (2009) na secagem de arroz *Basmatti*, que reportaram o aumento na temperatura de transição vítrea de 31,7 para 48°C, quando a umidade dos grãos de arroz reduziu de 17 para 7,3% de umidade. Estes resultados também estão de acordo com Perdon et al. (2000), que

desenvolveram diagramas de estado mostrando a temperatura de transição vítrea do arroz de pericarpo marrom em diferentes teores de umidade.

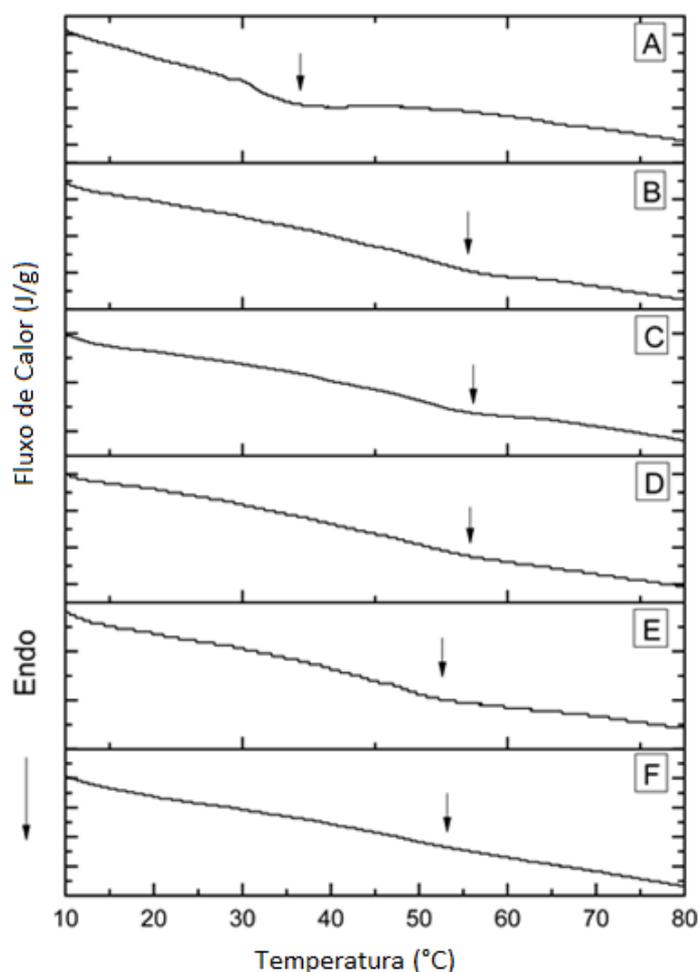


Figura 8. DSC – anteriormente a secagem (A) e secos à 20°C (B), 40°C (C), 60°C (D), 80°C (E) e 100°C (F)

O surgimento das fissuras e o rendimento de grãos inteiros estão relacionados com as propriedades termo físicas dos grãos, pois nas temperaturas de secagem de 60, 80 e 100°C a temperatura dos grãos ultrapassou a temperatura de transição vítrea (Figura 8 e Tabela 3). As condições de secagem e elevada umidade dos grãos podem fazer com que uma parcela significativa da periferia dos grãos esteja transitando para o estado vítreo, enquanto que o interior do grão permanece no estado de borracha. Esta diferença, pode ser a responsável pela geração de falhas e conseqüentemente formação de fissuras (FAN; SIEBENMORGEN; YANG, 2000; HASHEMI; SHIMIZU, 2008), conforme observado na Figura 7. Siebenmorgen et al. (2005) relataram que as reduções no rendimento de grãos inteiros podem ocorrer tanto pela secagem

prolongada em altas temperaturas, ou após uma secagem em temperatura elevada e arrefecimento dos grãos sob uma temperatura inferior a temperatura de transição vítrea.

4.3.3 Tempo de cocção e relação de reidratação

Foi observada redução ($P < 0,05$) no tempo de cocção de 24,46min (20°C) para 20,34min (100°C) (Tabela 4). Em contraponto, a relação de reidratação aumentou ($P < 0,05$) de 1,56g/g (20°C) para 1,99g/g (100°C) (Tabela 4). Correlação negativa foi observada entre o tempo de cocção e relação de reidratação ($r = -0,88$; $P < 0,0001$). Segundo Sehrawat, Nema e Kaur (2016) o aumento na temperatura de secagem promove o aumento na desestruturação celular, com isso aumentando a relação de reidratação. A redução no tempo de cocção e o aumento na relação de reidratação nos grãos secos a 100°C (Tabela 4) estão de acordo com o aumento na intensidade das fissuras formadas durante o processo de secagem (Figura 8). O aumento nas fissuras dos grãos reduzem a distância percorrida pela água da superfície ao interior dos grãos, facilitando a hidratação e reduzindo o tempo de cocção. Estes resultados estão de acordo com Polesi et al. (2017), que estudaram a influência da radiação gama (1, 2 e 5kGy) na secagem de diferentes variedades de arroz. Os autores reportaram que os menores tempos de cocção estão associados a maior danificação nas camadas mais externas, ocasionadas pela secagem na maior intensidade (5kGy), facilitando a entrada da água até o centro do grão.

4.3.4 Textura dos grãos cozidos (dureza e adesividade)

Os resultados da dureza e da adesividade dos grãos estão descritos na Tabela 4. Foram observadas reduções ($P < 0,05$) de 25,6 e 33,6% na dureza dos grãos de arroz secos nas temperaturas de 80 e 100°C, respectivamente quando comparados a 20°C. Enquanto que para a adesividade foram observados reduções ($P < 0,05$) de 42,14, 31,1 e 51,3% para os grãos secos nas temperaturas de 60, 80 e 100°C, quando comparados a temperatura de 20°C. Meullenet et al. (1999) observaram resultados semelhantes, com reduções na dureza e adesividade dos grãos de arroz conforme o aumento da temperatura de secagem de 33 para 54,3°C. A dureza é definida como a força máxima obtida no primeiro ciclo de compressão, quando são comprimidos os

grãos até 90% de sua espessura. Enquanto que a adesividade é a força negativa obtida durante o retorno ao ponto de estado após o primeiro pico de compressão (REWTHONG et al., 2011). A redução da dureza dos grãos nas temperaturas de secagem mais elevadas pode estar associado ao aumento na intensidade das fissuras. A redução da adesividade está associada a lixiviação de compostos como a amilose e amilopectina de baixo peso molecular, sendo acentuada em grãos com alto percentual de fissuras (YU et al., 2009). As ramificações curtas de amilopectina são consideradas a principal fração do amido lixiviado durante o processo de cocção (REWTHONG et al., 2011; MIAO et al., 2016). Gayin et al. (2016) estudaram a influência dos teores de amilose presentes em diferentes variedades de grãos de arroz Africano (*Oryza glaberrima*) nas propriedades físicas, térmicas e de cocção. Eles reportaram correlação *Pearson* positiva (0,76) entre os teores de amilose e dureza dos grãos.

Tabela 4. Tempo de cocção, relação de reidratação e textura

Temperatura de secagem (°C)	Tempo de cocção (min)	Relação de Reidratação (g/g)	Textura	
			Dureza (g)	Adesividade (g/sec)
20	24,46 ± 0,65 ^a	1,56 ± 0,05 ^b	7929 ± 227 ^a	-74.32 ± 6.25 ^c
40	23,75 ± 0,00 ^{ab}	1,43 ± 0,07 ^b	7928 ± 289 ^a	-76.96 ± 5.97 ^c
60	22,46 ± 0,30 ^{ab}	1,54 ± 0,06 ^b	8018 ± 773 ^a	-43.04 ± 6.34 ^{ab}
80	21,34 ± 1,18 ^{ab}	1,69 ± 0,02 ^b	5900 ± 547 ^b	-51.21 ± 2.13 ^b
100	20,34 ± 1,18 ^b	1,99 ± 0,12 ^a	5264 ± 311 ^c	-36.19 ± 2.15 ^a

As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

4.3.4 Solubilidade proteica

Foram observadas reduções ($P < 0,05$) na solubilidade proteica em água, passando de 8,43% (20 °C) para 5,72% (100°C), e na solubilidade proteica em 2% SDS, passando de 72,55% (20°C) para 52,03% (100°C) (Tabela 5). A maior extratibilidade das proteínas com 2% SDS quando comparado a extração com água se deve a capacidade do solvente SDS desestabilizar as ligações fracas não covalentes, como interações hidrofóbicas, interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio, com isso solubilizando os dímeros e trímeros de proteínas (KONG; CHANG, 2013). A redução na extração das proteínas nas temperaturas de secagem

mais elevadas (Tabela 5) está associada principalmente a interação proteína-proteína ou proteína-amido (Figura 8).

Tabela 5. Solubilidades das proteínas em água e 2% SDS

Temperatura de secagem (°C)	Solubilidade das proteínas (%)	
	Água	2,0% SDS
20	8,43 ± 0,79 ^a	72,55 ± 3,45 ^a
40	8,20 ± 0,07 ^a	66,54 ± 5,28 ^{ab}
60	6,97 ± 0,76 ^{ab}	56,54 ± 3,00 ^{ab}
80	6,54 ± 0,01 ^{ab}	54,79 ± 5,74 ^{ab}
100	5,72 ± 0,72 ^b	52,03 ± 5,03 ^b

As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Da Cruz et al. (2015) avaliaram a secagem de sorgo em 45, 65 e 85 °C e reportaram aumentos na proteína residual no amido extraído de grãos secos nas temperaturas mais elevadas. Segundo Arns et al. (2014), quando os grãos de arroz são submetidos a TTBU (tratamento térmico em baixa umidade), ocorre a agregação de proteínas à superfície dos grânulos de amido dificultando a extração e apresentando conseqüentemente menor solubilidade das proteínas. A redução na solubilidade proteica em água e 2% SDS provavelmente se deve a formação de pontes dissulfídicas na temperatura de secagem de 100 °C (Tabela 5). Segundo Silva et al. (2017), o arroz apresenta elevada concentração de aminoácidos cisteína, e associado a elevadas temperaturas favorecem a formação das ligações dissulfídicas.

4.3.5 Propriedades de pasta

Foram observados aumentos ($P < 0,05$) de 13,02 e 28,67% para o pico de viscosidade e viscosidade de quebra nos grãos arroz secos na temperatura de 100°C, quando comparados a temperatura de secagem de 20°C (Tabela 6). O aumento no pico de viscosidade e viscosidade de quebra é oriundo da maior resistência dos grânulos de amido e lixiviação de amilose durante o aquecimento e agitação (SOMPONG et al., 2011). Conforme observado na Figura 3, a fração proteica que envolve os grânulos de amido encontra-se parcialmente desnaturada e conseqüentemente menos solúvel (Tabela 5), o que pode justificar a maior resistência dos grânulos ao inchamento. Estes resultados estão de acordo com Zhang et al.

(2013) que reportaram que em elevadas temperaturas de secagem os grânulos de amido apresentam restrição a absorção de água.

Tabela 6. Propriedades de pasta da farinha

Temperatura de secagem	Temperatura de pasta*	Pico de viscosidade**	Viscosidade de quebra**	Viscosidade final**	Retrogradação**
20	94,43 ± 0,11 ^a	64,33 ± 1,77 ^b	15,38 ± 0,88 ^b	126,75 ± 2,12 ^a	77,80 ± 1,24 ^a
40	94,00 ± 0,78 ^a	65,46 ± 0,30 ^{ab}	15,21 ± 0,06 ^b	126,92 ± 1,06 ^a	76,67 ± 0,83 ^{ab}
60	93,38 ± 0,04 ^{ab}	66,50 ± 2,36 ^{ab}	20,83 ± 0,35 ^a	119,38 ± 2,65 ^{ab}	73,71 ± 0,65 ^b
80	92,93 ± 0,53 ^{ab}	68,37 ± 3,60 ^{ab}	20,38 ± 0,45 ^a	114,34 ± 3,77 ^b	66,34 ± 0,23 ^c
100	91,73 ± 0,04 ^b	72,71 ± 2,18 ^a	19,79 ± 0,06 ^a	113,21 ± 1,71 ^b	60,30 ± 0,53 ^d

* (°C) ** (RVU). As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Foram observadas reduções ($P < 0,05$) de 2,85, 10,68 e 22,49% na temperatura de secagem de 100°C, respectivamente para temperatura de pasta, viscosidade final e retrogradação, quando comparados a temperatura de 20°C (Tabela 6). Sompong et al. (2011) define que no momento do resfriamento da suspensão amido/água ocorre a formação da estrutura do gel, causando a reassociação e retrogradação do amido, principalmente amilose. A redução na viscosidade e retrogradação está associada a interação amilose-proteína, com isso menos amilose está em condições de se reassociar durante o resfriamento da pasta (NOOMHORM; KONGSEREE; APINTANAPONG, 1997).

4.4 Conclusão

O aumento da temperatura de secagem promove o aumento da taxa de secagem (k) e D_{eff} . Quando os grãos de arroz preto são secos a 60, 80 e 100°C ocorre a redução do rendimento de grãos inteiros devido ao aumento na intensidade da fissuras. A formação de fissuras é atribuída às secagem nas temperaturas de 60, 80 e 100°C ocorrerem acima da temperatura de transição vítrea (região de “borracha”), juntamente com um temperamento pouco eficiente.

A 100°C, há uma redução no tempo de cocção e um aumento na razão de reidratação. Nessa mesma condição, foram identificados aumentos no pico de viscosidade e viscosidade de quebra e redução na temperatura de pasta, viscosidade final e retrogradação, indicando uma maior associação proteína-amido, confirmada pela redução da extratibilidade proteica.

5 CAPÍTULO 2 - Influência da secagem e dos diferentes sistemas de armazenamento nos compostos bioativos

5.1 Introdução

O consumo de alimentos que apresentam níveis mais elevados de compostos fenólicos e antocianinas é um dos meios para melhoria da saúde, pois são consideradas moléculas antioxidantes, anticancerígenas e reduzem os efeitos do envelhecimento (MASISI; BETA; MOGHADASIAN, 2016). O arroz é um alimento base para grande parte da população, portanto devido a busca por alimentos com potencial bioativo, algumas variedades de arroz pigmentado vem ganhando destaque, como o arroz preto. Segundo estudo realizado por Zhang et al. (2014), o arroz de pericarpo preto apresenta conteúdo de compostos fenólicos variando de 147,2 a 208,5 mg/100g, sendo sua coloração conferida principalmente pelas antocianinas presentes na camada de aleurona, variando de 0,8 a 784,3mg/100g (SHAO et al., 2014; GOUFO; TRINDADE, 2014). As duas principais antocianinas encontradas em arroz preto são a cianidina-3-O-glucosídeo e peonidina-3-O-glucosídeo (HOU et al., 2013). Embora os compostos fenólicos sejam moléculas muito importantes, elas também podem ser facilmente degradadas durante as etapas de pós-colheita dos grãos.

Os grãos de arroz são colhidos com umidade em torno de 18 à 25%, e por isso necessitam da redução da umidade através da secagem como alternativa para o seu armazenamento seguro (TOHIDI et al., 2017). Dessa maneira, secagens com secadores de leito fluidizado, de cama inclinada ou cama fixa são as mais usualmente utilizadas (SARKER et al., 2014; 2015). Algumas variações também tem sido relatadas quanto a correta utilização da temperatura e vazão do ar de secagem, como descrito por Tohidi et al. (2015) que avaliaram a influência da temperatura de secagem de 40, 50, 60, 70 e 80°C e velocidades do ar de secagem de 0,5, 0,8 e 1,1m/s nas propriedades físicas e químicas do arroz marrom. No entanto, existem relatos de que a temperatura elevada promove a degradação de alguns compostos bioativos como ácidos fenólicos, flavonóides e antocianinas em diferentes variedades de arroz pigmentado (BOLEA et al., 2016; YANG et al., 2008). Segundo Norkaew et al. (2017), a perda de antocianinas e γ -orizanóis é maior na secagem ao ar quente (54°C) do que a secagem solar. Além das temperaturas de secagem elevadas, o pH e o tempo

de exposição ao calor também afetam a estabilidade das antocianinas (HOU et al., 2013).

Após a secagem os grãos são armazenados por longos períodos, onde podem ocorrer inúmeras reações metabólicas influenciadas pela temperatura, umidade relativa e atmosfera em que os grãos estão expostos (WONGPORNCHAI et al., 2004). Htwe et al. (2010b) reportaram reduções no conteúdo de compostos fenólicos totais em grãos de arroz preto e vermelho após quatro meses de armazenamento nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. Contudo, segundo Jing e Giusti (2007), a redução da concentração de oxigênio é o principal fator para a manutenção do conteúdo de compostos fenólicos durante o armazenamento, principalmente por reduzir os processos oxidativos. Norkaew et al. (2017) avaliaram a influência do armazenamento por 6 meses em embalagens de nylon/LLDPE e alumínio com adição de ar natural, nitrogênio e vácuo nos compostos fenólicos e antocianinas de arroz preto. Segundo os autores, o sistema de armazenamento em nylon/LLDPE com adição de nitrogênio é o mais indicado para a manutenção do conteúdo de antocianinas e compostos fenólicos durante o armazenamento.

A temperatura de secagem afeta a qualidade física dos grãos de arroz, no entanto ainda não existem estudos que avaliem as elevadas temperaturas de secagem, seguido de armazenamento por longo período, nos compostos bioativos. Com isso objetivou-se avaliar o conteúdo de compostos fenólicos, flavonóides e antocianinas dos grãos de arroz preto submetidos as temperaturas de secagem de 20, 40, 60, 80 e 100°C, seguido de armazenamento por doze meses em diferentes sistemas com ar natural (convencional) e com atmosfera modificada com nitrogênio e vácuo.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Armazenamento

Após a secagem (item 5.2.2), os grãos em casca foram embalados em embalagens de polietileno (2mm de espessura) com atmosferas contendo ar natural (convencional), nitrogênio e vácuo através do uso do equipamento WEBOMATIC™. Os recipientes foram armazenados por um período de 12 meses em câmara com

temperatura controlada de 25°C. No sistema com ar natural, as embalagens foram abertas e o ar foi renovado a cada 30 dias, para evitar a hermeticidade.

5.2.2 Análises

5.2.2.1 Preparo das amostras

Os grãos de arroz preto foram descascados em engenho de provas Zaccaria (modelo PAZ1DTA). Em seguida, os grãos foram submetidos a um processo de moagem usando um moinho de martelos (PERTEN, LABORATORY MILL 3100). A farinha foi armazenada em potes hermeticamente fechados sob refrigeração (5°C) até o momento das análises.

5.2.2.2 Parâmetros de cor

O perfil colorimétrico foi determinado nos grãos integrais através de um colorímetro (Minolta, CR-310, Osaka, Japão). Os parâmetros utilizados foram L (100 = branco e 0 = preto), a^* (positivo = vermelho e negativo = verde) e b^* (positivo = amarelo e negativo = azul).

5.2.2.3 Determinação do conteúdo total de antocianinas

O teor total de antocianinas foi determinado de acordo com o método proposto por Abdel-Aal e Hucl (2003). Amostras de 500mg de farinha desengordurada foram colocadas em tubos Falcon™ de 15mL. A extração foi realizada por adição de 10mL de metanol acidificado (85% de metanol: 15% de HCl 1N). A leitura foi realizada a um comprimento de onda de 535nm em um espectrofotômetro (Jenway 6705 UV/Vis.). O teor total de antocianina foi expresso como um equivalente mg de cianidina-3-glicosídeo (ECG)/g.

5.2.2.4 Extração dos compostos fenólicos solúveis

A extração de fenóis solúveis foi realizada de acordo com o método descrito por Qiu, Liu e Beta (2010), com algumas modificações. A farinha de arroz (2g) foi extraída duas vezes com acetona/água (70:30 v/v). Para cada extração, a mistura foi

mantida em um agitador mecânico (Certomat Biotech International) durante 1h a 150rpm à temperatura ambiente. Após centrifugação (Eppendorf 5430-R) a 4000rpm durante 5min, os sobrenadantes obtidos de cada extração foram combinados e concentrados até *secura* usando um evaporador rotativo a 35°C. Os extratos secos foram redissolvidos em 20mL de acetona/água (70:30 v/v).

5.2.2.5 Extração dos compostos fenólicos insolúveis

A extração de fenóis insolúveis foi realizado de acordo com o método descrito por Alves et al. (2016), com algumas modificações. O resíduo da extração dos compostos fenólicos solúveis foi secado em estufa a 30°C por 12h. Ao resíduo foi adicionado 5,0mL de água destilada, em seguida, foram adicionados 5µL de α -amilase de *Bacillus licheniformis* (SIGMA-ALDRICH, Estados Unidos) na concentração de 50 unidades por µL. O material foi agitado em vórtex e mantido durante 15min à 37°C. Após foi adicionado 40mL de NaOH 4M em cada tubo, sendo agitado durante 4h (CERTOMAT BIOTECH INTERNATIONAL). Após esse período a mistura foi ajustada para um pH de 1,5-2,0 com HCl 6M. As amostras foram divididas e depois extraiu-se três vezes com alíquotas de 70mL de acetato de etilo. As frações de acetato de etilo combinadas foram evaporadas até secar e reconstituir em 5mL de metanol a 50%, constituindo o extrato de fenólicos insolúveis.

5.2.2.6 Determinação do conteúdo total de compostos fenólicos solúveis e insolúveis

Os conteúdos de compostos fenólicos solúveis e insolúveis totais foram determinados pelo método do Folin-Ciocalteu, conforme proposto por Zieliński e Kozłowska (2000). Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico (AGE)/g.

5.2.2.7 Determinação do conteúdo total de flavonóides solúveis e insolúveis

Os conteúdos de flavonóides solúveis e insolúveis totais foram determinados de acordo com o método proposto por Zhishen et al. (1999), com algumas modificações. Em um tubo Falcon™ de 15mL, foram adicionados 0,5mL dos respectivos extratos (solúveis e insolúveis), 2mL de água destilada e 0,15mL de NaNO₂ (5%). Após 5min, adicionou-se 0,15mL de AlCl₃ (10%); e após 6min, foram

adicionados 1,0mL de NaOH (1N) e 1,2mL de água destilada. A absorvância foi medida em seguida a 510nm usando um espectrofotômetro (JENWAY, 6705UV/Vis). Os resultados foram expressos em mg de catequina equivalente (CE)/g.

5.2.2.8 Identificação e quantificação dos compostos fenólicos e antocianinas por LC-ESI-qToF-MS

O extrato dos compostos solúveis e insolúveis foi utilizado para a análise LC-ESI-qToF-MS. As amostras foram filtradas através de um filtro de membrana de nylon de 0,45 μ m (Merck Millipore Corporation, Darmstadt, Hesse, Alemanha). A análise de LC-ESI-qToF-MS foi realizada em um sistema UFLC Prominence (Shimadzu, Japão) acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo de tempo de voo (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Os compostos fenólicos (modo íon negativo) e antocianinas (modo íon positivo) foram separados usando uma coluna Luna C18 (2,0 x 150mm, 100Å, tamanho de partícula 3 μ m) de Phenomenex (Phenomenex Inc., Torrance, CA, EUA). As fases móveis foram 0,1% de ácido fórmico aquoso (pH 2,8, solvente A) e acetonitrilo (solvente B). O gradiente de eluição foi: 0-2min, 10% B; 2-10min, 10-75% B; 10-15 min, 75% B; 15-18min 75-90% B; 18-21min, 90% B, 21-23 min, 90-10% B, 23-30min, 10% B a um caudal de 0,2mL/min. O volume de injeção foi de 10 μ L. Os parâmetros para a análise de MS foram definidos usando o modo de ionização negativo/positivo com os espectros adquiridos em uma faixa de massa de 50 a 1200m/z. Os parâmetros foram: tensão capilar +4,0kV; temperatura do gás de secagem 180°C; fluxo de gás de secagem 8.0L/min; pressão de gás nebulizadora 2 bar; colisão RF 150 Vpp; tempo de transferência 70 μ s e armazenamento pré-pulso 5 μ s. Além disso, realizaram-se experimentos MS/MS automáticos ajustando os valores de energia de colisão da seguinte forma: m/z 100, 15 eV; m/z 500, 35 eV; m/z 1000, 50 eV, e usando nitrogênio como gás de colisão. Os dados de MS foram processados através do software Data Analysis 4.0 (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha), que forneceu uma lista de possíveis fórmulas elementares usando o editor da Fórmula Inteligente.

Para a quantificação dos ácidos fenólicos e flavonóides foram preparadas curvas de calibração externas com padrões (78 a 5000ng/mL). Os íons monitorados foram: [M-H]⁻ m/z: ácido cafeico (1.47 min/179.0338 m/z), ácido *p*-cumárico (2.23 min/163.0390 m/z) e ácido ferúlico (2.84 min/193.0495 m/z). O teor de antocianinas

foi calculado com base na reserpina (padrão interno) adicionado a cada amostra (concentração final de 10µg/mL). Os íons monitorizados foram: cianidina-3-glucosídeo ($[M+H]^+$ m/z 449.1074) e peonidina-3-glucosídeo ($[M+H]^+$ m/z 463.1235). Os tempos de retenção e massas dos compostos identificados estão apresentados na Tabela 7 e os cromatogramas na Figura 9.

Tabela 7. Tempo de retenção e massa dos compostos fenólicos e antocianinas

Compostos fenólicos	$[M - H]^-$ (m/z)	<i>Tr</i>
Cafeico	179.0338	1.70
Vanílico	167.0339	2.12
Gálico	169.0132	2.39
Protocatecuico	153.0182	5.63
Quercetina	301.0343	8.56
<i>p</i> -Cumárico	163.0390	9.40
Ferúlico	193.0495	9.87
Hidroxibenzóico	137.0233	11.23
Antocianinas	$[M + H]^+$ (m/z)	<i>Tr</i>
Cianidina-3-glucosídeo	449.1083	2.57
Penonidina-3-glucosídeo	463.1240	2.88

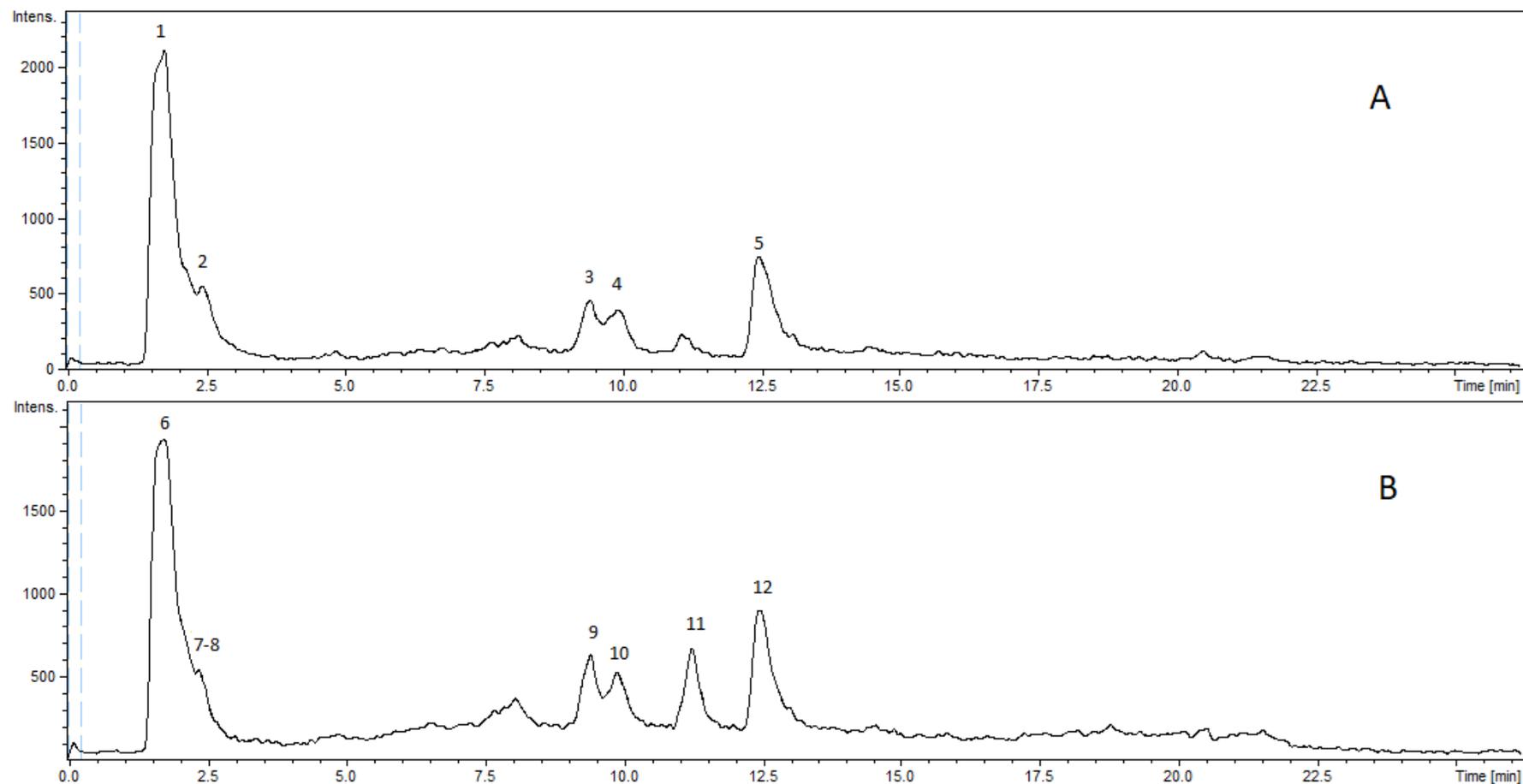


Figura 9. Cromatogramas obtidos por LC-ESI-qToF-MS. Intensidade e tempo de retenção de picos encontrados para compostos fenólicos solúveis (A) e insolúveis (B)

a) Cafeico (1), Gálico (2), p-Cumárico (3), Ferúlico (4), Quercetina (5).

b) Cafeico (6), Vanílico (7), Gálico (8), p-Cumárico (9), Ferúlico (10), Hidroxibenzóico (11), Quercetina (12).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Influência da temperatura de secagem nos parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas

Os parâmetros de cor (L, a* e b*) e o conteúdo de antocianinas totais e individuais imediatamente após a secagem estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas dos grãos após a secagem

Temperatura de secagem	Parâmetros de cor			Antocianinas		
	L	a*	b*	AT *	Ci-3-G**	Pe-3-G***
20	23,48 ± 0,63 ^b	1,99 ± 0,25 ^{ab}	1,08 ± 0,07 ^a	4,49 ± 0,11 ^{ab}	3,62 ± 0,06 ^a	1,58 ± 0,00 ^a
40	22,52 ± 0,38 ^b	1,68 ± 0,15 ^b	0,92 ± 0,12 ^a	4,51 ± 0,05 ^a	3,72 ± 0,13 ^a	1,58 ± 0,00 ^a
60	23,19 ± 0,10 ^b	2,29 ± 0,15 ^a	0,95 ± 0,16 ^a	4,34 ± 0,03 ^{bc}	3,20 ± 0,05 ^b	1,52 ± 0,00 ^b
80	23,58 ± 0,55 ^b	2,21 ± 0,19 ^a	1,02 ± 0,06 ^a	4,33 ± 0,03 ^c	1,50 ± 0,01 ^c	1,52 ± 0,01 ^b
100	24,94 ± 0,17 ^a	2,31 ± 0,22 ^a	1,08 ± 0,18 ^a	4,01 ± 0,02 ^d	1,43 ± 0,20 ^c	1,47 ± 0,00 ^c

*AT = Antocianinas totais (mg/g), ** Ci-3-G = cianidina-3-glucosídeo (µg/g), *** Pe-3-G = peonidina-3-glucosídeo (µg/g). As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Foi observado um aumento ($P < 0,05$) de 6% no valor de L na temperatura de 100°C quando comparado a temperatura de 20 °C. Enquanto que, para valor de a*, foi observada uma redução ($P < 0,05$) somente na temperatura de 40°C, quando comparado às temperaturas de 60, 80 e 100°C. Não houve diferenças para o valor b* após a secagem.

O conteúdo de antocianinas totais reduziu 4 e 11% ($P < 0,05$) nas temperaturas de secagem de 80 e 100°C, respectivamente, quando comparados à temperatura de 20°C (Tabela 8).

Os compostos fenólicos e as antocianinas estão diretamente relacionados com a pigmentação escura do pericarpo dos grãos, no entanto são facilmente degradadas quando submetidas a tratamentos térmicos (PATRAS et al., 2010). Foi observada correlação negativa ($r = -0,85$, $P < 0,0001$) entre a diminuição do conteúdo de antocianinas e o aumento do valor L após a secagem (Tabela 8). Rattanamechaiskul et al. (2016) avaliaram o efeito da temperatura de secagem em leito-fluidizado nos compostos fenólicos e antocianinas de arroz roxo e observaram aumento do valor de L após a secagem à 100, 130 e 150°C em comparação com a secagem ao sol (30°C).

Os autores correlacionam esse aumento do valor de L com a redução do conteúdo de antocianinas. Segundo Patras et al. (2009), a degradação das antocianinas ocorre principalmente pela clivagem de ligações covalentes ou reações oxidativas favorecidas por elevadas temperaturas.

Foi possível identificar nos grãos de arroz preto duas antocianinas, a cianidina-3-glucosídeo e a peonidina-3-glucosídeo. Contudo, a cianidina-3-glucosídeo reduziu 11,6, 58,5 e 60% e a peonidina-3-glucosídeo 3,8, 3,8 e 6,9% quando submetidas as temperaturas de 60, 80 e 100°C, respectivamente, em comparação a temperatura de 20°C (Tabela 8).

Estudos relatam uma diminuição mais acentuada do teor de cianidin-3-glucosídeo com a elevação da temperatura em comparação com a peonidin-3-glucosídeo (HIEMORI; KOH; MITCHELL, 2009; NORKAEW et al., 2017). As diferenças estruturais dos compostos fenólicos se deve a diversidade de grupamentos ligados ao anel benzênico, que podem determinar a sua susceptibilidade a degradação (ZHOU et al., 2014). Bolea et al. (2016) encontraram valores de energia de ativação dos flavonóides de 15,80kJ/mol e das antocianinas de 11,49kJ/mol e reportaram que as antocianinas são mais susceptíveis a degradação térmica que os flavonóides. A energia de ativação dos compostos, definida pela equação de *Arrhenius*, possibilita a comparação da susceptibilidade dos compostos à degradação térmica. Hou et al. (2013) realizaram uma cinética de degradação térmica do extrato etílico em pH 5 contendo antocianinas extraídas de arroz preto. Eles identificaram quatro antocianinas (cianidina-3,5-diglucosídeo, cianidina-3-glucosídeo, cianidina-3-rutinosídeo e peonidina-3-glucosídeo), sendo a cianidina-3-glucosídeo menos estável termicamente em comparação a peonidina-3-glucosídeo, com valores de energia de ativação de 30,97 e 35,19kJ/mol, respectivamente.

5.3.2 Influência dos sistemas de armazenamento nos parâmetros de cor e conteúdo de antocianinas totais

Os valores de L, a* e b* iniciais e após 12 meses de armazenamento nos sistemas convencional, com nitrogênio e à vácuo estão apresentados na Figura 10.

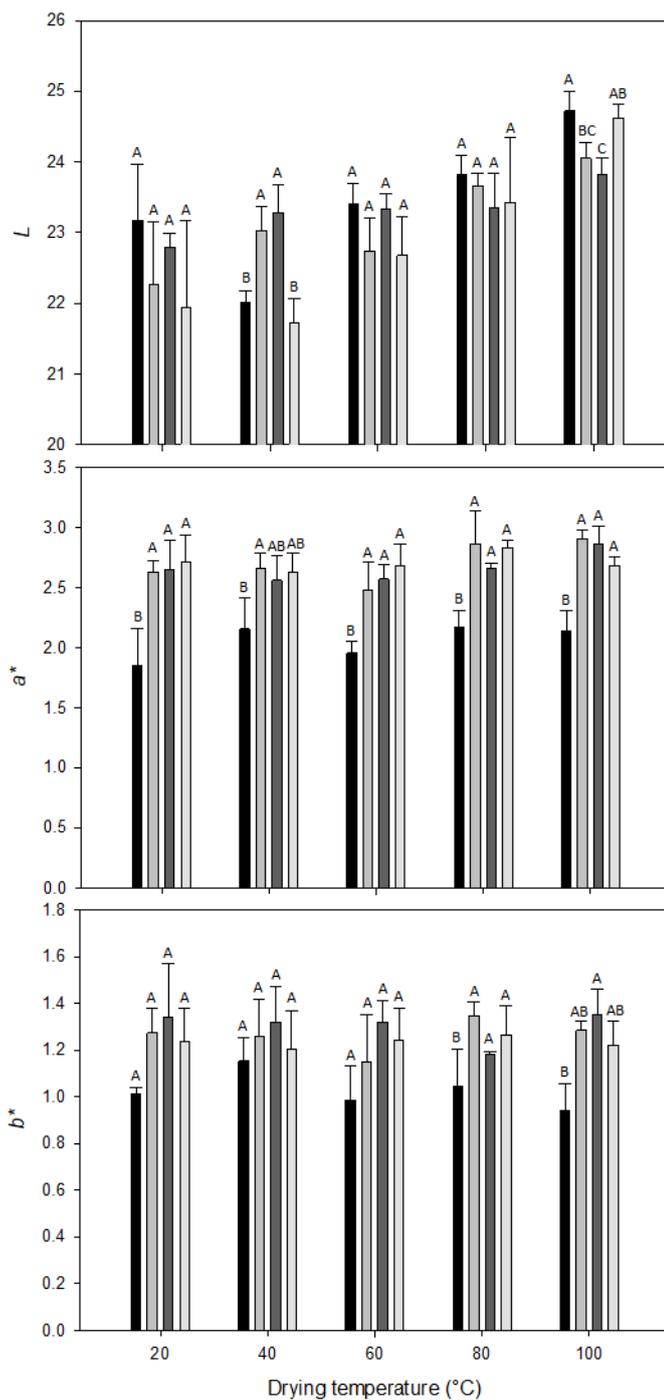


Figura 10. Parâmetros L, a* e b* dos grãos após o armazenamento **■** Inicial, **□** Vácuo, **■** Convencional e **□** nitrogênio.

Os valores de L não se alteram significativamente após o armazenamento nos diferentes sistemas. Contudo, após o armazenamento ocorre um aumento ($P < 0,05$) do parâmetro a*, independente do sistema e da temperatura de secagem. Para o valor de b*, foi observado um aumento ($P < 0,05$) somente nos grãos submetidos as

temperaturas de secagem de 80 e 100°C, independente do sistema de armazenamento (Figura 10).

As antocianinas existem em equilíbrio nos grãos sob diferentes formas, dentre elas o cátion flavilium e a base quinoidal, porém, elas podem sofrer reações que alteram sua estrutura (HOU et al., 2013). O aumento do parâmetro a^* após o armazenamento pode ser atribuído as alterações estruturais das antocianinas, anteriormente na forma de quinonas (coloração azulada) em uma estrutura de flavilium (coloração avermelhada) (CABRITA; FOSSEN; ANDERSEN, 2000).

O aumento do valor b^* após o armazenamento indica um aumento da coloração amarela nos grãos. De acordo com Sadilova et al. (2007) uma das etapas de degradação da cianidina-3-glucosídeo em ácidos fenólicos mais simples é a formação de chalconas, que segundo Lule e Xia (2005), contribuem para a pigmentação amarela dos produtos alimentares.

Foram observadas reduções ($P < 0,05$) no conteúdo de antocianinas após o armazenamento, independente do sistema (Tabela 9). As menores reduções de antocianinas ocorreram nos grãos armazenados atmosfera modificada com nitrogênio. Em contraponto, as maiores reduções ocorreram nos grãos armazenados no sistema à vácuo. Não houve diferença no conteúdo de antocianinas entre as temperaturas de secagem após o armazenamento.

Tabela 9. Conteúdo de antocianinas totais (mg ECG/g) após o armazenamento

Sistema	Temperatura de secagem (°C)				
	20	40	60	80	100
Inicial	4,49 ± 0,11 ^{Aba*}	4,51 ± 0,05 ^{Aa}	4,34 ± 0,03 ^{BCa}	4,33 ± 0,03 ^{Ca}	4,01 ± 0,02 ^{Da}
Nitrogênio	3,33 ± 0,06 ^{Ab}	3,11 ± 0,16 ^{Abc}	3,14 ± 0,05 ^{Abc}	3,14 ± 0,06 ^{Ab}	3,18 ± 0,01 ^{Ab}
Convencional	2,98 ± 0,10 ^{Bc}	3,20 ± 0,01 ^{Ab}	3,26 ± 0,08 ^{Ab}	3,09 ± 0,01 ^{ABb}	3,01 ± 0,05 ^{Bc}
Vácuo	3,09 ± 0,12 ^{Abc}	2,89 ± 0,06 ^{Ac}	2,93 ± 0,13 ^{Ac}	3,02 ± 0,03 ^{Ac}	2,90 ± 0,07 ^{Ac}

*Letras maiúsculas na linhas e minúsculas na coluna. As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

A estabilidade das antocianinas nos grãos de arroz preto está diretamente relacionada com a presença de fatores como luminosidade, temperatura, concentração de oxigênio, tempo de armazenamento, entre outros (HTWE et al., 2010a). Norkaew et al. (2017) armazenaram grãos de arroz preto em embalagens de

nylon/LLPDE e alumínio contendo ar natural, nitrogênio e vácuo, com temperatura controlada de 30°C. Eles observaram reduções no conteúdo de cianidina-3-O-glucosídeo e peonidina-3-O-glucosídeo após 6 meses de armazenamento, independente da embalagem e da atmosfera utilizada. Segundo eles, a redução do conteúdo de antocianinas durante o armazenamento se deve as reações de oxidação e polimerização.

Contudo, Norkaew et al. (2017) também observaram que no armazenamento com nylon/LLPDE contendo nitrogênio, a cianidina-3-O-glucosídeo reduziu de forma menos acentuada (66,7%), comparativamente ao sistema à vácuo (71,4%) e com ar natural (68,4%). Os resultados encontrados por Norkaew et al. (2017) estão de acordo com os resultados obtidos por este estudo (Tabela 9). Segundo Cavalcanti, Santos e Meireles (2011), a substituição do ar por um gás inerte como o nitrogênio pode reduzir a degradação das antocianinas já que o oxigênio desempenha um papel importante no mecanismo de oxidação durante o armazenamento.

5.3.3 Influência da temperatura de secagem no conteúdo de compostos fenólicos e flavonóides individuais

O perfil de compostos fenólicos e flavonóides obtidos por HPLC-MS estão apresentados na Tabela 10. Na fração solúvel foram identificados o ácido gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico e quercetina. Enquanto que na fração insolúvel foram identificados, o ácido gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, hidroxibenzoico, vanílico e quercetina. De acordo com Goufo e Trindade (2014), o ácido ferúlico, *p*-cumárico, sinápico, gálico, protocatecuico, *p*-hidroxibenzoico, vanílico e siringico são os doze principais ácidos fenólicos encontrados em diferentes variedades de arroz pigmentado.

O ácido ferúlico foi o composto fenólico predominante nos grãos de arroz preto, com valor máximo de 117,1µg/g na fração insolúvel (Tabela 10). O ácido ferúlico diminui com o aumento da temperatura em ambas as frações. Na fração solúvel, houve reduções de 12, 16, 45 e 61% nas temperaturas de 40, 60, 80 e 100°C, respectivamente, quando comparados a 20°C.

Tabela 10. Compostos fenólicos solúveis e insolúveis individuais

	Compostos fenólicos solúveis ($\mu\text{g/g}$)							
	Gálico	Cafeico	<i>p</i> -Cumárico	Ferúlico	Quercetina	Hidroxibenzóico	Vanílico	Protocatecuico
Temperatura de secagem								
20	$0,9 \pm 0,04^b$	$1,3 \pm 0,11^a$	$1,8 \pm 0,04^a$	$3,1 \pm 0,20^a$	$3,5 \pm 0,27^a$	tr	nq	$2,39 \pm 0,05^c$
40	$1,1 \pm 0,02^a$	$1,4 \pm 0,05^a$	$1,8 \pm 0,05^a$	$2,7 \pm 0,15^b$	$3,4 \pm 0,15^a$	tr	nq	$2,53 \pm 0,04^c$
60	$1,0 \pm 0,03^a$	$1,4 \pm 0,11^a$	$1,9 \pm 0,07^a$	$2,6 \pm 0,17^b$	$3,1 \pm 0,30^a$	tr	nq	$2,53 \pm 0,10^c$
80	$0,9 \pm 0,04^b$	$1,1 \pm 0,02^b$	$1,6 \pm 0,03^b$	$1,7 \pm 0,09^c$	$3,4 \pm 0,45^a$	tr	nq	$2,82 \pm 0,10^b$
100	$0,7 \pm 0,03^c$	$1,1 \pm 0,00^b$	$1,4 \pm 0,03^c$	$1,2 \pm 0,16^d$	$3,7 \pm 0,27^a$	tr	nq	$3,34 \pm 0,07^a$
	Compostos fenólicos insolúveis ($\mu\text{g/g}$)							
20	$0,7 \pm 0,06^a$	$1,6 \pm 0,13^a$	$20,3 \pm 0,2^a$	$117,1 \pm 2,7^a$	$1,1 \pm 0,02^a$	$5,4 \pm 0,3^a$	$14,1 \pm 1,1^{ab}$	$0,89 \pm 0,23^a$
40	$0,7 \pm 0,02^a$	$1,7 \pm 0,08^a$	$19,8 \pm 1,2^a$	$110,0 \pm 2,4^b$	$1,0 \pm 0,00^a$	$5,3 \pm 0,1^{ab}$	$15,1 \pm 0,6^a$	$0,72 \pm 0,14^a$
60	$0,7 \pm 0,02^a$	$1,6 \pm 0,12^a$	$18,4 \pm 0,4^b$	$109,4 \pm 1,5^b$	$1,0 \pm 0,01^a$	$5,4 \pm 0,2^a$	$13,9 \pm 0,5^{ab}$	$0,75 \pm 0,18^a$
80	$0,7 \pm 0,03^a$	$1,7 \pm 0,12^a$	$17,1 \pm 0,2^{bc}$	$103,8 \pm 1,1^c$	$1,0 \pm 0,00^a$	$4,9 \pm 0,1^b$	$13,2 \pm 0,4^b$	$0,73 \pm 0,04^a$
100	$0,5 \pm 0,02^b$	$1,5 \pm 0,04^a$	$17,0 \pm 0,2^c$	$102,2 \pm 2,2^c$	$1,0 \pm 0,01^a$	$4,9 \pm 0,2^b$	$11,7 \pm 0,3^c$	$0,60 \pm 0,11^a$

nq = não quantificável, tr = traços. Letras minúsculas comparação na coluna. As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Zhang et al. (2014) avaliaram os teores de compostos fenólicos e antocianinas em variedades de arroz preto e observaram que o ácido ferúlico corresponde a 65% do total de compostos fenólicos insolúveis devido a sua função reticulante nos polissacarídeos da parede celular (BENTO-SILVA et al., 2018). Contudo, o processo de secagem pode ocasionar um aumento do estresse oxidativo nos grãos que, segundo Rosa et al. (2013), propicia uma redução do ácido ferúlico devido a sua alta capacidade antioxidante e de inibir a peroxidação lipídica.

Na fração solúvel foram observados aumentos ($P < 0,05$) de 11 e 32% no ácido protocatecuico, respectivamente nas temperaturas de 80 e 100°C, quando comparados a 20°C. Sadilova et al. (2007) estudaram a degradação térmica das antocianinas extraídas de cenoura preta, “*elderberry*” e morangos por 6h à 95°C e observaram um aumento do conteúdo de ácido protocatecuico conforme a redução do conteúdo de cianidina-3-glicosídeo. Segundo os autores, a degradação da cianidina-3-glicosídeo se inicia pela formação de uma chalcona-glicosídeo através do rompimento do anel C, que em seguida, sofre uma clivagem dos anéis A e B formando os ácidos protocatecuico ou hidroxibenzóico e o ácido cloroglucinaldeído.

Dessa forma, a degradação térmica da cianidina-3-glicosídeo conforme o aumento da temperatura de secagem é confirmada pelo aumento do ácido protocatecuico na fração solúvel (Figura 11).

Neste estudo não foi possível identificar o ácido cloroglucinaldeído e foram encontrados apenas traços do ácido hidroxibenzóico na fração solúvel. Resultado semelhante é reportado por Hiemori, Koh e Mitchell (2009) que observaram um aumento do ácido protocatecuico conforme a redução da cianidina-3-glicosídeo em grãos de arroz preto submetidos ao cozimento. Estes autores encontraram apenas traços do ácido cloroglucinaldeído e sugerem que a cianidina-3-glicosídeo se degrada preferivelmente em ácido protocatecuico durante as etapas de aquecimento, mesmo que a razão disso não esteja bem elucidada.

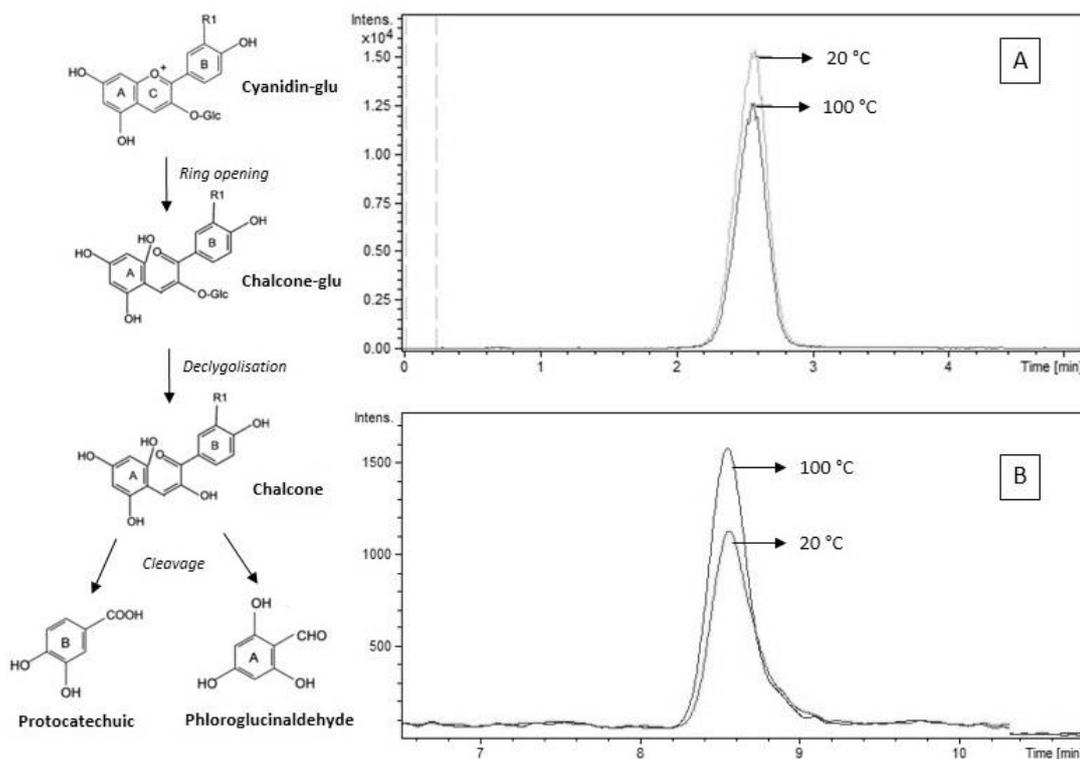


Figura 11. Processo de degradação da cianidina-3-glucosídeo (A) em ácido protocatecuico (B) na temperatura de 100°C

5.3.4 Efeitos da temperatura de secagem e dos sistemas de armazenamento no conteúdo de compostos fenólicos e flavonóides totais

Na tabela 12 está apresentado o teor de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel obtidos logo após a secagem e após 12 meses de armazenamento.

Após a secagem houve reduções de 7 e 11% ($P < 0,05$) nos compostos fenólicos solúveis nas temperaturas de secagem de 80 e 100°C, respectivamente, quando comparado a temperatura de 40°C.

Após o armazenamento, nos grãos submetidos a temperatura de 20 e 40°C, o conteúdo de compostos fenólicos reduz independente do sistema usado. Nos grãos secos à 60, 80 e 100°C e armazenados com atmosfera modificada com nitrogênio o conteúdo de compostos fenólicos solúveis não se alteram. Independente da temperatura de secagem, os compostos fenólicos diminuem nos grãos armazenados no sistema convencional. O vácuo se mostrou o menos eficiente para a manutenção do conteúdo de compostos fenólicos solúveis, com reduções após o armazenamento de até 16% nos grãos secos à 40°C.

Tabela 11. Conteúdo (mg AGE/g) de compostos fenólicos solúveis (PS) e insolúveis (PI)

Sistemas	Temperatura de secagem (°C)				
	20	40	60	80	100
<i>Solúveis</i>					
Inicial	8,50 ± 0,08 ^{Aa*}	8,77 ± 0,21 ^{Aa}	8,26 ± 0,01 ^{Aa}	8,16 ± 0,09 ^{Ba}	8,05 ± 0,05 ^{Ba}
Nitrogênio	7,96 ± 0,09 ^{Ab}	8,22 ± 0,06 ^{Ab}	8,25 ± 0,33 ^{Aa}	8,17 ± 0,01 ^{Aa}	7,95 ± 0,25 ^{Aa}
Convencional	7,36 ± 0,13 ^{Bc}	7,38 ± 0,07 ^{Bc}	7,84 ± 0,03 ^{Ab}	7,53 ± 0,12 ^{ABb}	7,40 ± 0,07 ^{Bb}
Vácuo	7,41 ± 0,34 ^{Ac}	7,36 ± 0,09 ^{Ac}	7,44 ± 0,06 ^{Ac}	7,14 ± 0,06 ^{Ac}	6,83 ± 0,10 ^{Bc}
<i>Insolúveis</i>					
Inicial	4,40 ± 0,16 ^{Ca}	4,83 ± 0,12 ^{Ba}	5,27 ± 0,05 ^{Aa}	5,10 ± 0,17 ^{ABa}	4,48 ± 0,19 ^{Ca}
Nitrogênio	2,89 ± 0,04 ^{Bc}	2,93 ± 1,71 ^{Bb}	3,25 ± 0,08 ^{Ab}	2,69 ± 0,02 ^{BCc}	2,46 ± 0,11 ^{Cc}
Convencional	3,16 ± 0,01 ^{Ab}	3,10 ± 0,04 ^{Ab}	3,05 ± 0,05 ^{Ac}	3,12 ± 0,02 ^{Ab}	3,08 ± 0,01 ^{Ab}
Vácuo	3,00 ± 0,13 ^{ABbc}	3,04 ± 0,13 ^{ABb}	3,24 ± 0,06 ^{Ab}	3,00 ± 0,10 ^{ABb}	2,60 ± 0,12 ^{Bc}

* Letras maiúsculas na linhas e minúsculas na coluna. As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

As operações de secagem dos alimentos podem causar reações químicas e físicas que afetam a composição fenólica, incluindo a degradação de polifenóis e/ou a decomposição e transformação de compostos fenólicos mais simples (ABDEL-AAL; RABALSKI, 2013). Wojdyło et al. (2014) avaliaram o efeito da secagem com ar convectivo nos compostos bioativos de cereja azeda e observaram uma redução de 35, 38 e 39% do conteúdo de polifenóis quando submetidos às temperaturas de 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Diferentes estudos demonstram a variação do conteúdo de compostos fenólicos durante o armazenamento. Zhou et al. (2014) observaram reduções no conteúdo de compostos fenólicos totais em grãos de arroz preto armazenados à 37°C em frascos selados durante 6 meses e relatam que o tempo de armazenamento tem grande influência na degradação dos compostos fenólicos. Norkaew et al. (2017) armazenaram grãos de arroz preto com ar natural, nitrogênio e à vácuo durante 6 meses e relatam uma menor redução do conteúdo de compostos fenólicos nos grãos armazenados com nitrogênio. Estes autores também observaram um redução mais acentuada dos compostos fenólicos nos grãos armazenados à vácuo em comparação aos demais sistemas.

Mesmo que em baixas concentrações de oxigênio, o armazenamento à vácuo se mostrou menos efetivo para a manutenção dos compostos fenólicos após 12

meses (Tabela 12). Segundo Htwe et al. (2010a), o conteúdo de compostos fenólicos nos grãos de arroz preto e vermelho armazenados com baixas concentrações de oxigênio (0, 5 e 10% O₂) reduz após 4 meses.

Dessa forma, a substituição do oxigênio por um gás inerte como o nitrogênio se mostra mais eficaz para a redução dos processos oxidativos e manutenção do conteúdo de compostos fenólicos durante o armazenamento (NORKAEW et al., 2017; CAVALCANTI; SANTOS; MEIRELES, 2011).

Para a fração solúvel dos flavonóides foi observada redução ($P < 0,05$) apenas na temperatura de 100°C (Tabela 13). O conteúdo de flavonóides solúveis e insolúveis não se alteram nos grãos armazenados à vácuo (Tabela 13). Nos grãos armazenados com nitrogênio é observado um aumento ($P < 0,05$) nos flavonóides insolúveis. Contudo, após o armazenamento no sistema convencional, o conteúdo de flavonóides solúveis aumenta conforme ocorre o decréscimo do conteúdo de flavonóides insolúveis.

Tabela 12. Conteúdo (mg CE/g) de flavonóides solúveis (FS) e insolúveis (FI)

Sistemas	Temperatura de secagem (°C)				
	20	40	60	80	100
<i>Solúveis</i>					
Inicial	3,22 ± 0,07 ^{Ac*}	3,34 ± 0,17 ^{Ab}	3,20 ± 0,04 ^{Ac}	3,22 ± 0,13 ^{Ab}	2,87 ± 0,04 ^{Bb}
Nitrogênio	3,57 ± 0,08 ^{Ab}	3,50 ± 0,05 ^{Ab}	3,48 ± 0,11 ^{ABb}	3,56 ± 0,09 ^{Aab}	3,39 ± 0,13 ^{Bb}
Convencional	3,81 ± 0,12 ^{Ba}	4,26 ± 0,20 ^{Aa}	4,31 ± 0,13 ^{Aa}	3,63 ± 0,15 ^{BCa}	3,50 ± 0,10 ^{Ca}
Vácuo	3,36 ± 0,16 ^{Abc}	3,29 ± 0,09 ^{Ab}	3,31 ± 0,21 ^{Abc}	3,32 ± 0,04 ^{Ab}	2,76 ± 0,25 ^{Ba}
<i>Insolúveis</i>					
Inicial	1,29 ± 0,12 ^{Bb}	1,46 ± 0,20 ^{ABb}	1,51 ± 0,04 ^{Ab}	1,50 ± 0,11 ^{ABb}	1,39 ± 0,01 ^{ABa}
Nitrogênio	2,02 ± 0,05 ^{Aa}	1,68 ± 0,03 ^{Ba}	2,00 ± 0,04 ^{Aa}	1,92 ± 0,04 ^{Aa}	1,37 ± 0,09 ^{Ca}
Convencional	0,82 ± 0,08 ^{Ac}	0,89 ± 0,06 ^{Ad}	0,68 ± 0,07 ^{Bd}	0,62 ± 0,09 ^{Bd}	0,63 ± 0,03 ^{Bc}
Vácuo	1,33 ± 0,07 ^{Ab}	1,28 ± 0,02 ^{Ac}	1,19 ± 0,10 ^{Ac}	1,25 ± 0,10 ^{Ac}	1,02 ± 0,97 ^{Bb}

* Letras maiúsculas na linhas e minúsculas na coluna. As determinações analíticas para as amostras foram realizadas em triplicata, seguidas pelo teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Os flavonóides são divididos quanto a sua fração solúvel e insolúvel (GOUFO; TRINDADE, 2014). Os flavonóides solúveis existem na forma livre, associados principalmente a glicosídeos, ou até mesmo a aminas, lipídeos e carboidratos, enquanto que, flavonóides insolúveis estão covalentemente ligados aos componentes

estruturais das células (ALVES et al., 2016). Os resultados observados por este estudo sugerem que no armazenamento convencional ocorre uma liberação de flavonóides, inicialmente presentes na fração insolúvel, para a fração solúvel. Isso porque, a maior presença de oxigênio disponível para os grãos no armazenamento convencional beneficiou a atuação de enzimas, principalmente aquelas que hidrolisam carboidratos, como as pectinases, celulases, amilases, hemicelulases e glucanases, responsáveis pela desintegração da matriz da parede celular e liberação dos compostos (ACOSTA-ESTRADA; GUTIÉRREZ-URIBE; SERNA-SALDÍVAR, 2014). Ziegler et al. (2016a) reportam resultados semelhantes, com aumentos de 57,7% nos flavonóides solúveis em grãos de soja armazenados com 12% de umidade à 25°C por um período de 12 meses.

5.4 Conclusão

A secagem dos grãos de arroz preto nas temperaturas de 80 e 100 °C reduz o conteúdo de compostos fenólicos solúveis e antocianinas.

Foi possível identificar os ácidos gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, quercetina, protocatecuico, hidroxibenzóico e vanílico, e as antocianinas cianidina-3-glucosídeo e peonidina-3-glucosídeo.

O ácido ferúlico é o principal ácido fenólico presente nos grãos de arroz preto, e também o mais termicamente instável, com redução em seu conteúdo nas secagens acima de 40°C.

A cianidina-3-O-glucosídeo se mostrou mais instável a elevação da temperatura do que a peonidina-3-glucosídeo, sendo possível identificar sua degradação através do aumento do ácido protocatecuico nas temperaturas de 80 e 100°C.

O conteúdo de compostos bioativos diminui nos grãos armazenados no sistema convencional e a vácuo. A modificação da atmosfera com nitrogênio no armazenamento dos grãos de arroz preto se mostrou a mais eficiente para a manutenção do conteúdo de compostos bioativos. Em contraponto, as maiores reduções ocorrem nos grãos armazenados à vácuo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Capítulo 1

As indústrias que tratam deste tipo de arroz especial podem considerar temperaturas do ar de secagem abaixo de 60°C como parâmetro para manutenção da integridade física dos grãos, mesmo que em temperaturas mais elevadas são obtidas melhores características de cocção e menores gastos energéticos.

Capítulo 2

As temperaturas do ar de secagem de 20, 40 e 60°C são as mais indicadas para a manutenção dos teores de compostos fenólicos e antocianinas, assim como, a substituição do oxigênio por um gás inerte como o nitrogênio durante o armazenamento é uma alternativa para redução da degradação dos compostos bioativos.

As alterações do perfil colorimétrico dos grãos após as etapas de secagem e armazenamento estão de acordo com as alterações do conteúdo de antocianinas. Desse modo, a utilização dos parâmetros de coloração dos grãos pode ser um importante indicativo do efeito dos processos de pós-colheita no teor de antocianinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-AAL, E. S. M.; HUCL, P. Composition and stability of anthocyanins in blue-grained wheat. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.51, p. 2174–2180, 2003.
- ABDEL-AAL, E. S. M.; RABALSKI, I. Effect of baking on free and bound phenolic acids in wholegrain bakery products. **Journal of Cereal Science**, v. 57(3), p. 312–318, 2013.
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food Chemistry**, 152, 46–55, 2014.
- AGRAWAL, Y.C.; SINGH, R.P. Thin-layer drying studies on short-grain rice. **ASAE Paper**, Nº 77-3531 (St, Joseph, MI, USA), 1977.
- ALVES, G. H.; FERREIRA, C. D.; VIVIAN, P. G.; MONKS, J. L. F.; ELIAS, M. C.; VANIER, N. L.; DE OLIVEIRA, M. The revisited levels of free and bound phenolics in rice: Effects of the extraction procedure. **Food Chemistry**, v. 208, p. 116–123, 2016.
- AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 64, p. 1-12, 2017.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. 18ª ed. Washington DC US, 2006.
- ARNS, B.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; EVANGELHO, J. A. DO; PINTO, V. Z.; ZAVAREZE, E. DA R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60(2), p. 708–713. (2015).
- ASAE – American Society of Agricultural Engineers. Moisture measurement- unground grain and seeds. In: Standards, 2000. St. Joseph: ASAE, p. 563, 2000.
- ASAE – American Society of Agricultural Engineers. Moisture relationship of plant-based agricultural products. ASAE Standard D245.5. St. Joseph, MI, 1995.
- BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plant and agroindustrial by-products: antioxidant activity, occurrence and potential uses. **Food Chemistry**, Oxford, v. 99, n.1, p.191-203, 2006.

- BASUNIA, M. A.; ABE, T. Thin layer solar characteristics of rough rice under natural convection. **Journal of Food Engineer**, v. 47, p. 295–301, 2001.
- BASUNIA, M. A.; ABE, T. Thin-layer re-wetting of rough rice at low and high temperatures. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 163–173, 2005.
- BENTO-SILVA, A.; CARLOTA, M.; PATTO, V.; BRONZE, R. Relevance, structure and analysis of ferulic acid in maize cell walls. **Food Chemistry**, v. 246(November 2017), p. 360–378, 2018.
- BOLEA, C.; TURTURICĂ, M.; STĂNCIUC, N.; VIZIREANU, C. Thermal degradation kinetics of bioactive compounds from black rice flour (*Oryza sativa* L.) extracts. **Journal of Cereal Science**, v. 71, p. 160–166, 2016.
- BROOKER, D.B., BAKKER-ARKEMA, F.W., HALL, C.W. Drying Cereal Grains. **The AVI Publishing Company Inc.**, Westport, Connecticut, USA, 1974.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying and storage of grains and oilseeds. **Westport: The AVI Publishing Company**, p. 450, 1992.
- CABRITA, L.; FOSSEN, T.; ANDERSEN, M. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. **Food Chemistry**, v. 68, p. 101-107, 2000.
- CAI, J.; MAN, J.; HUANG, J.; LIU, Q.; WEI, W.; WEI, C. Relationship between structure and functional properties of normal rice starches with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 35–44, 2015.
- CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber Editora Ltda**, ISBN 85-88098-19-9, p. 444, Dez 2004.
- CAO, X., ZHANG, M., FANG, Z., MUJUMDAR, A. S., JIANG, H., QIAN, H., & AI, H. Drying kinetics and product quality of green soybean under different microwave drying methods. **Drying Technology**, 3937(April), 2016.
- CAVALCANTI, R. N.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview. **Food Research International**, v. 44(2), p. 499–509, 2011.
- CHUNG, H. J.; WOO, K. S.; LIM, S. T. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 55(1), p. 9–15, 2004.

CNOSSEN, A. G.; JIM, M. J.; SIEBENMORGEN, T. J. Rice fissuring response to high drying and tempering temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 61–69, 2002.

CNOSSEN, A. G.; SIEBENMORGEN, T. J. The glass transition temperature concept in rice drying and tempering: effect on milling quality. **Trans ASAE**, v. 43(6), p. 1661-1667, 2000.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB), A cultura do arroz, Organizador Aroldo Antonio de Oliveira Neto, – Brasília: Conab, 2015, 180 p, ISBN: 978-85-62223-06-8

CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, second ed. 1975.

DA CRUZ, D. B.; DA SILVA, W. S. V.; DOS SANTOS, I. P.; ZAVAREZE, E. D. R.; ELIAS, M. C. Structural and technological characteristics of starch isolated from sorghum as a function of drying temperature and storage time. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 46–51, 2015.

DAS, I.; DAS, S. K.; BAL, S. Drying performance of a batch type vibration aided infrared dryer. **Journal of Food Engineer**, p. 129–133, 2004.

DUC, L. A., HAN, J. W., & KEUM, D. H. Thin layer drying characteristics of rapeseed (*Brassica napus* L.). **Journal of Stored Products Research**, v. 47(1), p. 32–38, 2011.

ELIAS, M. C. Operações de pré-armazenamento, armazenamento e conservação de grãos, In: ELIAS, M. C. (Ed.) Pós-colheita de arroz: secagem, armazenamento e qualidade, Pelotas: Edgraf UFPel, p.147-244, 2007.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L.; PARAGINSKI, R. T.; CASARIL, J. Manejo tecnológico na pós-colheita e inovações na conservação de grãos de arroz, In: ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L. (Org.) Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo. 1º ed. Pelotas: Editora Universitária da UFPel, v. 1, p. 21-42, 2012.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T. J.; YANG, W. A study of head rice yield reduction of long- and medium-grain rice varieties in relation to various harvest and drying

conditions. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 43(6), p. 1709–1714, 2000.

GAYIN, J.; MANFUL, J.; BERTOFT, E.; MARCONE, M.; RAGAE, S. Physical, cooking and thermal properties of African rice (*Oryza glaberrima*) and its starch digestibility in vitro. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 481-487, 2016.

GOUFO, P.; TRINDADE, H. Rice antioxidants: phenolic acids, flavonoids, anthocyanins, proanthocyanidins, tocopherols, tocotrienols, γ -oryzanol, and phytic acid. **Food Science & Nutrition**, v. 2(2), p. 75–104, 2014.

GUIMARÃES, D. S. Secagem de Grãos e Sementes. Pelotas: Gráfica Santa Cruz, 2015.

GUO, H.; LING, W.; WANG, Q.; LIU, C.; HU, Y.; XIA, M. Effect of anthocyanin-rich extract from black rice (*Oryza sativa* L, indica) on hyperlipidemia and insulin resistance in fructose-fed rats. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 62, p. 1-6, 2007.

HASHEMI, J.; SHIMIZU, N. Investigation of fissure formation during the drying and post-drying of japonica aromatic rice. **International Journal of Agriculture and Biology**, v. 10(2), p. 179–184, 2008.

HENDERSON, S. M.; PERRY, R. L. Agricultural Process Engineering (3^o ed.) AVI Publishing Co. Inc. Westport, CT, p. 310–316, 1976.

HIEMORI, M.; KOH, E.; MITCHELL, A. E. Influence of Cooking on Anthocyanins in Black Rice (*Oryza sativa* L. japonica var. SBR). **Trends in Food Science and Technology**, v. 57, p. 1908-1914, 2009.

HOU, Z.; QIN, P.; ZHANG, Y.; CUI, S.; REN, G. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics. **Food Research International Journal**, v. 50(2), p. 691–697, 2013.

HTWE, N. N.; SRILAONG, V.; TANPRASERT, K.; PHOTCHANACHAI, S.; KANLAYANARAT, S.; UTHAIRATANAKIJ, A. Low oxygen concentrations affecting antioxidant activity and bioactive compounds in coloured rice. **Asian Journal of Food and Agro-Industry**, v. 3(02), p. 269-281, 2010a.

- HTWE, N. N.; SRILAONG, V.; TANPRASERT, K.; TONGCHITPAKDEE, S.; KANLAYANARAT, S.; UTHAIRATANAKIJ, A. Effects of storage time and temperature on radical scavenging activities and bioactive compounds in colored rice varieties. **Journal of Food Agriculture and Environment**, v. 8(3&4), p. 26–31, 2010b.
- HU, C.; ZAWISTOWSKI, J.; LING, W.; KITTS, D. D. Black rice (*Oryza sativa* L. *indica*) pigmented fraction suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide in chemical and biological model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5271-5277, 2003.
- HUSNI, H.; NAZARI, M. R.; YEE, H. M.; ROHIM, R.; YUSUFF, A.; MOHD ARIFF, M. A.; JUNAIDI, M. U. M. Superhydrophobic rice husk ash coating on concrete. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 385–391, 2017.
- HYUN, J. W.; CHUNG, H. S. Cyanidin and malvidin from *Oryza sativa* cv. Heungjinjubyeo mediate cytotoxicity against human monocytic leukemia cells by arrest of G(2)/M phase and induction of apoptosis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2213-2217, 2004.
- ICHIKAWA, H.; ICHIYANAGI, T.; XU, B.; YOSHII, Y.; NAKAJIMA, M. Antioxidant Activity of Anthocyanin Extract from Purple Black Rice. **Journal of Medicinal Food**, v. 4(4), p. 211–218, 2001.
- JAIBOON, P.; PRACHAYAWARAKORN, S.; DEVAHASTIN, S.; TUNGTRAKUL, P.; SOPONRONNARIT, S. Effect of high-temperature fluidized-bed drying on cooking, textural and digestive properties of waxy rice. **Journal of Food Engineering**, v. 105(1), p. 89–97, 2011.
- JING, P; GIUSTI, M.M. Effects of extractions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (*Zea mays* L.) color extract. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 363- 368, 2007.
- JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: Rice: Chemistry and Technology (edited by E.T. Champagne), p. 17–57. New Orleans, MN, USA: **American Association of Cereal Chemists**. Chapter 2, 1985.
- KANEDA, I.; KUBO, F.; SAKURAI, H. Antioxidative compounds in the extracts of black rice brans. **Journal of Health Science**, v. 52, p. 495–511, 2006.

- KESBI, O. M.; SADEGHI, M.; MIREEI, S. A. Quality assessment and modeling of microwave-convective drying of lemon slices. **Engineering in Agriculture, Environment and Food**, v. 9(3), p. 216–223, 2016.
- KHANALI, M.; BANISHARIF, A.; RAFIEE, S. Modeling of moisture diffusivity, activation energy and energy consumption in fluidized bed drying of rough rice. **Heat and Mass Transfer**, published online, 2016.
- KHIR, R.; PAN, Z.; SALIM, A.; HARTSOUGH, B. R.; MOHAMED, S. Moisture diffusivity of rough rice under infrared radiation drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44(4), p. 1126–1132, 2011.
- KOIDE, T.; KAMEI, H.; HASHIMOTO, Y.; KOJIMA, T.; HASEGAWA, M. Antitumor effect of hydrolyzed anthocyanin from grape rinds and red rice. **Cancer Biotherapy and Radiopharmacology**, v. 11, n. 4, p. 273-277, 1996.
- KONG, F.; CHANG, S. K. C. Changes in protein characteristics during soybean storage under adverse conditions as related to tofu making. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 387–393, 2013.
- LULE, S. U.; XIA, W. Food phenolics, pros and cons: A review. **Food Reviews International**, v. 21(4), p. 367–388, 2005.
- LUPANO, C. E.; AÑÓN, M. C. Denaturation of wheat endosperm proteins during drying. **Cereal Chemistry**, v. 64(6), p. 437-442, 1987.
- MAILLARD, M.; SOUM, M.; BOIVIN, P.; BERSET, C.; MAILLARD, M.; SOUM, M.; BRABOIS, D. Antioxidant Activity of Barley and Malt : Relationship with Phenolic Content. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 29, p. 238–244, 1996.
- MASISI, K.; BETA, T.; MOGHADASI, M. H. Antioxidant properties of diverse cereal grains: A review on in vitro and in vivo studies. **Food Chemistry**, v. 196, p. 90–97, 2016.
- MENEGHETTI, V. L.; AOSANI, E.; ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C.; POHNDORF, R. S. Modelos matemáticos para a secagem intermitente de arroz em casca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 10, p. 1115–1120, 2012.

- MEULLENET, J. F. C.; MARKS, B. P.; GRIFFIN, K.; DANIELS, M. J. Effects of rough rice drying and storage conditions on sensory profiles of cooked rice. **Cereal Chemistry**, v. 76(4), p. 483–486, 1999.
- MIAO, W.; WANG, L.; XU, X.; PAN, S. Evaluation of cooked rice texture using a novel sampling technique. **Measurement**, v. 89, p. 21-27, 2016.
- MOAPRC (Ministry of Agriculture of the People's Republic of China) (2006). People's Republic of China agricultural industry standard, NY/T 988–2006, Operating quality for paddy dryer.
- MOONGNGARMA, A.; DAOMUKDA, N.; KHUMPIKA, S. Chemical composition, phytochemical and antioxidant capacity of rice bran, rice bran layer, and rice germ. **APCBEE Procedia**, v. 2, p. 73-79, 2012.
- NAM, S. H.; CHOI, S. P.; KANG, M. Y.; KOZUKUE, N.; FRIEDMAN, M. Antioxidative, antimutagenic, and anticarcinogenic activities of rice bran extracts in chemical and cell assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 816-822, 2005.
- NOOMHORM, A.; KONGSEREE, N.; APINTANAPONG, M. Effect of aging on the quality of glutinous rice crackers. **Cereal Chemistry**, v. 74(1), p. 12–15, 1997.
- NOOMHORM, A.; VERMA, L. R. Deep-bed rice drying simulation using two generalized single-layer models. **Trans ASAE**, v. 29(5): p. 1456–146, 1986.
- NORKAEW, O.; BOONTAKHAM, P.; DUMRI, K.; NOENPLAB, A. N. L.; SOOKWONG, P.; MAHATHEERANONT, S. Effect of post-harvest treatment on bioactive phytochemicals of Thai black rice. **Food Chemistry**, v. 217, p. 98–105, 2017.
- OLATUNDE, G. A.; ATUNGULU, G. G.; SMITH, D. L. One-pass drying of rough rice with an industrial 915 MHz microwave dryer : Quality and energy use consideration International Commission on Illumination. **Biosystems Engineering**, v. 155, p. 33–43, 2016.
- PAGE, G.E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. Unpublished MS thesis. Purdue University, West Lafayette, Ind. 1949
- PARK, J. K.; KIM, S. S.; KIM, K. O. Effects of milling ratio on sensory properties of cooked rice. **Cereal Chemistry**, v. 78(78), p. 151–156, 2001.

- PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; DA, S.; BUTLER, F. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10(3), p. 308–313, 2009.
- PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21(1), p. 3–11, 2010.
- PERDON, A.; SIEBENMORGEN, T. J.; MAUROMOUSTAKOS, A. Glassy State Transition and Rice Drying: Development of a Brown Rice State Diagram. **Cereal Chemistry**, v. 77(6), p. 708–713, 2000.
- POLESI, L. F. P.; DIVINO, M.; ATTA, M.; BRUDER, S.; ARMENTO, S. S.; GUIDOLIN, S.; RAZACA, C. A. Starch Digestibility and Physicochemical and Cooking Properties of Irradiated Rice Grains. **Rice Science**, v. 24(1), p. 48-55, 2017.
- QIN, Y.; JIN, X. N.; PARK HEUI, D. Comparison of antioxidant activities in black soybean preparations fermented with various microorganisms. **Agricultural Sciences in China**, v. 9(7), p. 1065–1071, 2010.
- QIU, Y.; LIU, Q.; BETA, T. Antioxidant properties of commercial wild rice and analysis of soluble and insoluble phenolic acids. **Food Chemistry**, v. 121(1), p. 140–147, 2010.
- RATTANAMECHASKUL, C.; JUNKKA, N.; WONGS-AREE, C.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S. Influence of hot air fluidized bed drying on quality changes of purple rice. **Drying Technology**, v. 34(12), p. 1462–1470, 2016.
- REWTHONG, O.; SOPONRONNARIT, S.; TAECHAPAIROJ, C.; TUNGTRAKUL, P. Effects of cooking, drying and pretreatment methods on texture and starch digestibility of instant rice. **Journal of Food Engineering**, v. 103(3), p. 258–264, 2011.
- ROBBINS, R. J. Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 2866–2887, 2015.

ROSA, N. N.; DUFOUR, C.; LULLIEN-PELLERIN, V.; MICARD, V. Exposure or release of ferulic acid from wheat aleurone: Impact on its antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 141(3), p. 2355–2362, 2013.

SABLANI, S. S.; BRUNO, L.; KASAPIS, S.; SYMALADEVI, R. M. Thermal transitions of rice: Development of a state diagram. **Journal of Food Engineering**, v. 90(1), p. 110–118, 2009.

SADILOVA, E.; CARLE, R.; STINTZING, F. C. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in antioxidant capacity. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51(12), p. 1461–1471, 2007.

SALEH, M., & MEULLENET, J. F. Broken rice kernels and the kinetics of rice hydration and texture during cooking. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93(7), p. 1673–1679, 2013.

SAPPATI, P. K.; NAYAK, B.; VANWALSUM, P. Effect of glass transition on the shrinkage of sugar kelp (*Saccharina latissima*) during hot air convective drying. **Journal of Food Engineering**, v. 210, p. 50-61, 2017.

SARKER, M. S. H.; IBRAHIM, M. N.; AB AZIZ, N.; PUNAN M. S. Drying Kinetics, Energy Consumption, and Quality of Paddy (MAR-219) during Drying by the Industrial Inclined Bed Dryer with or without the Fluidized Bed Dryer. **Drying Technology**, v. 31:3, p. 286-294, 2013.

SARKER, M. S. H.; IBRAHIM, M. N.; AZIZ, N. A.; PUNAN, M. S. Application of simulation in determining suitable operating parameters for industrial scale fluidized bed dryer during drying of high impurity moist paddy. **Journal of Stored Products Research**, v. 61, p. 76–84, 2015.

SARKER, M. S. H.; IBRAHIM, M. N.; AZIZ, N. A.; SALLEH, P. M. Energy and rice quality aspects during drying of freshly harvested paddy with industrial inclined bed dryer. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 389–395, 2014.

SASAKI, R.; NISHIMURA, N.; HOSHINO, H.; ISA, Y.; KADOWAKI, M.; ICHI, T.; TANAKA, A.; NISHIUMI, S.; FUKUDA, I.; ASHIDA, H.; HORIO, F.; TSUDA, T. Cyanidin 3-glucoside ameliorates hyperglycemia and insulin sensitivity due to down regulation of retinol binding protein 4 expression in diabetic mice. **Biochemical Pharmacology**, v. 74, p. 1619-1627, 2007.

- SEHRAWAT, R.; NEMA, P. K.; KAUR, B. P. Effect of superheated steam drying on properties of foodstuffs and kinetic modeling. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 34, p. 285–301, 2016.
- SHAFIUR RAHMAN, M.; SABLANI, S. S.; AL-HABSI, N.; AL-MASKRI, S.; AL-BELUSHI, R. State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry and cooling curve methods. **Journal of Food Science**, v. 70(2), p. E135–E141, 2015.
- SHAO, Y.; XU, F.; SUN, X.; BAO, J.; BETA, T. Identification and quantification of phenolic acids and anthocyanins as antioxidants in bran, embryo and endosperm of white, red and black rice kernels (*Oryza sativa* L.). **Journal of Cereal Science**, v. 59(2), p. 211–218, 2014.
- SIEBENMORGEN, T. J.; QIN, G.; JIA, C. Influence of drying on rice fissure formation rates and mechanical strength distributions. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 48 (1984), p. 1835–1842, 2005.
- SIEBENMORGEN, T. J.; YANG, W.; SUN, Z. Glass transition temperature of rice kernels determined by dynamic mechanical thermal analysis. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 47(2000), p. 835–840, 2004.
- 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.
- SIVAKUMAR, R.; SARAVANAN, R.; PERUMAL, A. E.; INIYAN, S. Fluidized bed drying of some agro products – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 280–301, 2016.
- SODHI, N. S.; SINGH, N.; ARORA, M.; SING, J. Changes in physicochemical, thermal, cooking and textural properties of rice during aging. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 27, p. 387-400, 2003.
- SOMPONG, R.; SIEBENHANDL-EHN, S.; LINSBERGER-MARTIN, G.; BERGHOFER, E. Physicochemical and antioxidative properties of red and black rice

varieties from Thailand, China and Sri Lanka. **Food Chemistry**, v. 124(1), p. 132–140, 2011.

SYAHRUL, S.; HAMDULLAHPUR, F.; DINCER, I. Thermal analysis in fluidized bed drying of moist particles. **Applied Thermal Engineering**, v. 22(15), p. 1763–1775, 2002.

TEO, C. H.; ABD, A.; CHEAH, P. B.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. On the roles of protein and starch in the aging of non-waxy rice flour. **Food Chemistry**, v. 69, p. 229–236, 2000.

TIAN, S.; NAKAMURA, K.; KAYAHARA, H. Analysis of phenolic compounds in white rice, brown rice and germinated brown rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 15, p. 4808–4813, 2004.

TOHIDI, M.; SADEGHI, M.; TORKI-HARCHEGANI, M. Energy and quality aspects for fixed deep bed drying of paddy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 519–528, 2017.

VIEIRA, N. R. de A.; CARVALHO, L. V. de. Qualidade Tecnológica. In: **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás Embrapa: Arroz e Feijão. p. 582–599, 1999.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. A single layer drying equation for rough rice. **ASAE Paper**, N° 78-3001 (St, Joseph, MI, USA), 1978.

WANG, Z.; SUN, J.; LIAO, X.; CHEN, F.; ZHAO, G.; WU, J.; HU, X. Mathematical modeling on hot air drying of thin layer apple pomace. **Food Research International**, v. 40, p. 39–46, 2007.

WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; SCHWEIGGERT-WEISZ, U.; GUL, K.; WANI, I. A. Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties - Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11(5), p. 417–436, 2012.

WOJDYŁO, A.; FIGIEL, A.; LECH, K.; NOWICKA, P.; OSZMIAŃSKI, J. Effect of Convective and Vacuum-Microwave Drying on the Bioactive Compounds, Color, and Antioxidant Capacity of Sour Cherries. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7(3), p. 829–841, 2014.

- WONGPORNCHAI, S.; DUMRI, K.; JONGKAEWWATTANA, S.; SIRI, B. Effects of drying methods and storage time on the aroma and milling quality of rice (*Oryza sativa* L.) cv. Khao Dawk Mali 105. **Food Chemistry**, v. 87(3), p. 407–414, 2004.
- XIA, X.; LING, W.; MA, J.; XIA, M.; HOU, M.; WANG, Q.; ZHU, H.; TANG, Z. An anthocyanin-rich extract from black rice enhances atherosclerotic plaque stabilization in apolipoprotein E-deficient mice. **Journal of Nutrition**, v. 136, p. 2220-2225, 2006.
- XING-JUN, L.; XIN, W.; YANG, L.; PING, J.; HUI, L. Changes in moisture effective diffusivity and glass transition temperature of paddy during drying. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 128, p. 112–119, 2016.
- XU, B.; CHANG, S.K.C. Total Phenolics, Phenolic Acids, Isoflavones, and Anthocyanins and Antioxidant Properties of Yellow and Black Soybeans As Affected by Thermal Processing. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 7165–7175, 2008.
- XU, C.; LI, Y.; YU, H. Effect of far-infrared drying on the water state and glass transition temperature in carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 136, p. 42–47, 2014.
- YANG, W.; JIA, C.; SIEBENMORGEN, T. J.; PAN, Z.; CNOSSEN, A. G. Relationship of Kernel Moisture Content Gradients and Glass Transition Temperatures to Head Rice Yield. **Biosystems Engineering**, v. 85, p. 467–476, 2003.
- YANG, Z.; HAN, Y.; GU, Z.; FAN, G.; CHEN, Z. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 341–347, 2008.
- YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z. Water desorption isotherm and drying characteristics of green soybean. **Journal of Stored Products Research**, v. 60, p. 25–30, 2015.
- YAWADIO, R.; TANIMORI, S.; MORITA, N. Identification of phenolic compounds isolated from pigmented rices and their aldose reductase inhibitory activities. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1616-1625, 2007.
- YOSHIDA, H.; TOMIYAMA, Y.; MIZUSHINA, Y. Lipid components, fatty acids and triacylglycerol molecular species of black and red rices. **Food Chemistry**, n. 123(2), p. 210–215, 2010.

- YU, S.; MA, Y.; SUN, D. Impact of amylose content on starch retrogradation and texture of cooked milled rice during storage. **Journal of Cereal Science**, v. 50(2), p. 139–144, 2009.
- ZHANG, H.; SHAO, Y.; BAO, J.; BETA, T. Phenolic compounds and antioxidant properties of breeding lines between the white and black rice. **Food Chemistry**, v. 172 (2015) p. 630–639, 2014.
- ZHAO, Y.; JIANG, Y.; ZHENG, B.; ZHUANG, W.; ZHENG, Y.; TIAN, Y. Influence of microwave vacuum drying on glass transition temperature, gelatinization temperature, physical and chemical qualities of lotus seeds. **Food Chemistry**, v. 228, p. 167–176, 2017.
- ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, p. 555–559, 1999.
- ZHOU, Z.; CHEN, X.; ZHANG, M.; BLANCHARD, C. Phenolics, flavonoids, proanthocyanidin and antioxidant activity of brown rice with different pericarp colors following storage. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 120–125, 2014.
- ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Ageing of stored rice: Changes in chemical and physical attributes. **Journal of Cereal Science**, v. 35(1), p. 65–78, 2002.
- ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chemistry**, v. 87, n. 3, p. 401-406, 2004.
- ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; FERNANDA, J.; CHAVES, F. C.; VANIER, N. L.; OLIVEIRA, M. DE; ELIAS, M. C. Cooking quality properties and free and bound phenolics content of brown, black, and red rice grains stored at different temperatures for six months. **Food Chemistry**, v. 242(March 2017), p. 427–434, 2018.
- ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; GOEBEL, J. T. S.; EL HALAL, S. L. M.; SANTETTI, G. S.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C. Changes in properties of starch isolated from whole rice grains with brown, black, and red pericarp after storage at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 216, p. 194–200, 2017.

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; GOEBEL, J. T.; BATISTA, A.; KRONING, D.; ELIAS, M. C. Effects of storage temperature on the technological and sensory properties of integral rice with pericarp brown, black and red. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, n. 3, p. 173–189, 2016a.

ZIEGLER, V.; VANIER, N. L.; FERREIRA, C. D.; PARAGINSKI, R. T.; MONKS, J. L. F.; ELIAS, M. C. Changes in the Bioactive Compounds Content of Soybean as a Function of Grain Moisture Content and Temperature during Long-Term Storage. **Journal of Food Science**, v. 81(3), p. H762–H768, 2016b.

ZIELIŃSKI, H.; KOZŁOWSKA, H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 2008–16, 2000.