

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



Dissertação

**Otimização do processo de parboilização de arroz selvagem (*Zizania* sp):  
Efeitos nas propriedades físico-químicas, compostos bioativos e  
digestibilidade do amido**

**Betina Bueno Peres**  
Tecnóloga em Agroindústria

Pelotas, 2022

**Betina Bueno Peres**

**Otimização do processo de parboilização de arroz selvagem (*Zizania* sp):  
Efeitos nas propriedades físico-químicas, compostos bioativos e  
digestibilidade do amido**

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

**Orientador: Prof. Dr. Maurício de Oliveira**

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

P434o Peres, Betina Bueno

Otimização do processo de parboilização de arroz selvagem (*Zizania* sp) : Efeitos nas propriedades físico-químicas, compostos bioativos e digestibilidade do amido / Betina Bueno Peres ; Mauricio de Oliveira, orientador. – Pelotas, 2022.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Parboilização. 2. Arroz selvagem. 3. Digestibilidade. 4. Compostos bioativos. I. Oliveira, Mauricio de, orient. II. Título.

CDD : 664

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Profª Drª Chirle de Oliveira Raphaelli

Prof. Dr. Cristiano Dietrich Ferreira

Drª. Silvia Leticia Rivero Meza

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais e irmãos, com amor.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida, por guiar meus passos e iluminar meu caminho.

A minha família, em especial aos meus pais Dulce e Danubio, e aos meus irmãos Thiago, Júlia e Caetano, por me darem todo apoio necessário, cada palavra foi essencial para chegar até aqui. Sem a ajuda de vocês nada disso seria possível. Aos meus avós Maria e Vilmar por todas as orações e por acreditarem no meu potencial, Walquiria e Luís pelo amparo, vocês são anjos iluminando meu caminho.

Ao meu namorado, Lucas pelo companheirismo, incentivo e paciência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício de Oliveira, que me recebeu com tanta receptividade no LABGRÃOS, e que sem sombra de dúvidas contribuiu muito para o meu crescimento pessoal e profissional, serei eternamente grata.

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

Aos meus queridos amigos e colegas, Adriano Ramos, Aldo Mabureza, Alice Lourenzon, Caroline Dittgen, Celina Mardade, César Filho, Cristian Batista, Eduarda Peixoto, Elder da Cruz, Eliane Figueiredo, Estefani Jansen, Franciene Villanova, Graziella Bruni, Helen Hackbart, Isabel Santos, Janaína Govea, Jessie Cardoso, Larissa Rodrigues, Laura Fonseca, Lázaro Canizares, Lucas Nascimento, Shanise Halal, Silvia Meza e Tatiane Siebeneichler pela amizade, sorrisos e ensinamentos, com certeza tornaram esse período mais alegre.

A todos os demais colegas do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos que tive a oportunidade de conhecer durante essa caminhada.

A todos os bolsistas de iniciação científica que sempre estiveram dispostos a ajudar nas atividades do laboratório, obrigada pelo empenho e dedicação.

Aos meus amigos de todas as horas, Caroline Galarraga, Danielle Campelo, Ramirez Jacobus e Renata Silva pela paciência e compreensão, vocês são essenciais.

À Universidade Federal de Pelotas, Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), SCT-RS (Secretaria da

Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul) e Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul, pelo suporte físico e apoio financeiro.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram com a conclusão dessa conquista.

“Tenho em mim todos os sonhos do mundo.”  
Fernando Pessoa

## Resumo

PERES, Betina Bueno. **Otimização do processo de parboilização de arroz selvagem (*Zizania* sp): Efeitos nas propriedades físico-químicas, compostos bioativos e digestibilidade do amido.** Orientador: Maurício de Oliveira. 2022. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Um dos problemas na etapa de cocção do arroz selvagem é a abertura excessiva dos grãos dando aparência de arroz excessivamente cozido. Uma saída para esse ponto seria utilizar o processo de parboilização para aumentar a resistência física dos grãos. Portanto, objetivou-se além de avaliar os efeitos nas propriedades físico-química, compostos bioativos e digestibilidade do amido, aumentar a resistência física dos grãos frente um problema rotineiro na cocção. Para tanto, utiliza-se um projeto multivariado de 2<sup>2</sup>, com pontos centrais e axiais para otimizar as condições de gelatinização (pressão e tempo). Os grãos foram submetidos a etapa de hidratação à uma temperatura controlada de 55 ± 2 °C por 1 h. Condição essa ideal para que os grãos atinjam 30% de umidade sem que ocorra o rompimento da parede celular e extravazamento do conteúdo interno do grão. Posterior ao processo hidrotérmico os grãos foram gelatinizados em autoclave nas seguintes condições: 0,4/7,5, 0,5/5, 0,5/10., 0,75/4, 0,75/7,5, 0,75/11, 1/5, 1/10, 1,10/7,5, kgf. cm<sup>2</sup>/min, foram secos em estufa e deixados em repouso por 15 dias. Os parâmetros de cor, propriedades tecnológicas, propriedades térmicas, perfil de textura, teor de antocianinas totais, compostos fenólicos totais e individuais, digestibilidade do amido foram analisados. O processo de parboilização apresentou significância e normalidade (p<0,05) para a variável independente pressão para teor de antocianinas totais e uma relação de pressão/tempo para compostos fenólicos totais complexados sendo o ponto ótimo para gelatinização 0,54/4,78 kgf. cm<sup>2</sup>/min. O processo hidrotérmico diminui a digestibilidade e o teor de compostos fenólicos individuais livres.

Palavras-chave: Parboilização. Arroz selvagem. Digestibilidade. Compostos bioativos.

## Abstract

PERES, Betina Bueno. **Optimization of wild rice parboiling process (*Zizania sp*): Effects on physicochemical properties, bioactive compounds and starch digestibility**. Advisor: Mauricio de Oliveira. 2022. 77 f. Dissertation (Master's in Food Science and Technology) – Graduate Program in Food Science and Technology, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

One of the problems in the wild rice cooking stage is the excessive opening of the grains, giving the appearance of overcooked rice. One way out of this point would be to use the parboiling process to increase the physical resistance of the grains. Therefore, in addition to evaluating the effects on physicochemical properties, bioactive compounds and starch digestibility, the objective was to increase the physical resistance of grains in the face of a routine problem in cooking. For this, a 2<sup>2</sup> multivariate design is used, with central and axial points to optimize the gelatinization conditions (pressure and time). The grains were submitted to a hydration step at a controlled temperature of  $55 \pm 2$  °C for 1 h. This condition is ideal for the grains to reach 30% moisture without breaking the cell wall and leaking the internal content of the grain. After the hydrothermal process, the beans were gelatinized in an autoclave under the following conditions: 0.4/7.5, 0.5/5, 0.5/10., 0.75/4, 0.75/7.5, 0.75/11, 1/5, 1/10, 1.10/7.5, kgf. cm<sup>2</sup>/min, were dried in an oven and left to rest for 15 days. Color parameters, technological properties, thermal properties, texture profile, total anthocyanins content, total and individual phenolic compounds, starch digestibility were analyzed. The parboiling process showed significance and normality ( $p < 0.05$ ) for the independent variable pressure for total anthocyanins content and a pressure/time relationship for total complexed phenolic compounds, with the optimal point for gelatinization being 0.54/4.78 kgf. cm<sup>2</sup>/min. The hydrothermal process decreases the digestibility and the content of free individual phenolic compounds.

Keywords: Parboiling. Wild rice. Digestibility. Bioactive compounds

## Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração da planta do arroz selvagem ( <i>Zizania</i> sp). .....	20
Figura 2 - Principais componentes nutricionais do arroz selvagem integral ( <i>Zizania</i> sp) .....	21
Figura 3 - Principais classes de flavonoides .....	25
Figura 4 - Processo de migração de nutrientes da periferia para o centro do grão .....	26
Figura 5 - Fluxograma do beneficiamento de arroz parboilizado .....	27
Figura 6 - Gráfico de isoterma de hidratação dos grãos <i>Oryza Sativa</i> em diferentes temperaturas.....	28
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura de amido de arroz ( <i>Oryza Sativa</i> ) e arroz selvagem ( <i>Zizania</i> sp). A – Amido de <i>Oryza Sativa</i> (cerca de 4000 x); B – Amido de <i>Zizania</i> sp (cerca de 8000 x).....	32
Figura 8 - Isoterma de hidratação de três temperaturas 55°C, 60°C e 65°C com grãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	35
Figura 9 - Efeitos da hidratação em diferentes temperaturas na estrutura física dos grãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	36
Figura 10 - Representação do espaço de cor L*a*b* .....	38
Figura 11 - Curva estatística do perfil de textura. H = Dureza; A3 = Adesividade; A2/A1 = Coesividade, B = Fragtabilidade; T2/T1 = Elasticidade; H x A2/A1 x T2/T1 = Mastigabilidade; H x A2/A1 = Gomosidade .....	39
Figura 12 - Gráfico e equação de calibração obtida com ácido gálico para determinar o teor de compostos fenólicos .....	41
Figura 13 - Grãos do gênero <i>Zizania</i> sp submetidos a diferentes condições de gelatinização e grão não parboilizado.....	44
Figura 14 - Superfície de resposta do teor de antocianinas totais de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	49
Figura 15 - Superfície de resposta do teor de antocianinas totais de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	50
Figura 16 - Digestibilidade do amido de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp sob diferentes condições de gelatinização.....	54

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Variáveis utilizadas s no planejamento experimental para parboilizaçãodos grãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	36
Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental utilizada para parboilização dosgrãos do gênero <i>Zizania</i> sp .....	36
Tabela 3 - Perfil colorimétrico de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp sob diferentes condições de autoclavagem.....	44
Tabela 4 - Parâmetros texturométricos de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp sobdiferentes condições de gelatinização.....	45
Tabela 5 - Tempo de cocção de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp sob diferentes condições de gelatinização .....	45
Tabela 6 - Composição proximal e teor de amilose de grãos do gênero <i>Zizania</i> spsob diferentes condições de gelatinização .....	46
Tabela 7 - Teor de compostos fenólicos totais livres de grãos do gênero <i>Zizania</i> spsob diferentes condições de gelatinização .....	47
Tabela 8 – Teor de compostos fenólicos individuais livres de grãos do gênero <i>Zizania</i> sp sob diferentes condições de gelatinização.....	51
Tabela 9 – Propriedades térmicas de amido de grãos do gênero <i>Zizania</i> spparboilizado e não parboilizado.....	53
Tabela 10 - Predição do ponto ótimo referente ao teor de antocianinas totais ecompostos fenólicos totais complexados .....	54

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1 ARROZ SELVAGEM ( <i>ZIZANIA SP</i> ).....	20
3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS.....	23
3.3 PARBOILIZAÇÃO .....	25
3.4 QUALIDADE DO ARROZ PARBOILIZADO.....	30
3.5 AMIDO .....	31
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 MATERIAIS .....	34
4.2 MÉTODOS .....	34
4.2.1 <i>Preparo da matéria-prima</i> .....	34
4.2.2 <i>Processo de parboilização</i> .....	34
4.2.3 <i>Otimização multivariada da gelatinização</i> .....	36
4.2.4 <i>Perfil colorimétrico</i> .....	38
4.2.5 <i>Tempo de cocção</i> .....	38
4.2.6 <i>Perfil texturométrico</i> .....	39
4.2.7 <i>Composição proximal</i> .....	39
4.2.8 <i>Teor de amilose</i> .....	39
4.2.9 <i>Antocianinas totais</i> .....	40
4.3 <i>Compostos fenólicos totais</i> .....	40
4.3.1 <i>Extração de compostos fenólicos livres e complexados</i> .....	40
4.3.2 <i>Quantificação de compostos fenólicos totais em extratos de compostos fenólicos livres e complexados</i> .....	41
4.3.3 <i>Compostos fenólicos individuais livres por HPLC-MS</i> .....	41
4.3.4 <i>Digestibilidade do amido</i> .....	42
4.3.5 <i>Propriedades térmicas (DSC)</i> .....	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
5.1 APARÊNCIA E PERFIL COLORIMÉTRICO .....	44
5.2 PERFIL TEXTUROMÉTRICO E TEMPO DE COCÇÃO.....	45
5.3 COMPOSIÇÃO PROXIMAL E TEOR DE AMILOSE APARENTE.....	47
5.4 ANTOCIANINAS TOTAIS .....	48
5.5 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS LIVRES E COMPLEXADOS .....	49
5.6 COMPOSTOS FENÓLICOS INDIVIDUAIS LIVRES .....	52
5.7 DIGESTIBILIDADE DO AMIDO.....	54
5.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS (DSC) .....	55
5.9 PREDIÇÃO DO PONTO ÓTIMO .....	56
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>

## 1. Introdução

O arroz selvagem (*Zizania sp*) é um grão rico em proteínas, minerais, fibras, vitaminas e baixo teor lipídico. Além disso, possui conteúdo fitoquímico que garante seu desenvolvimento como alimento funcional. Por sua composição nutricional atrativa, o arroz selvagem vem se destacando frente outros grãos devido a crescente busca por alimentos mais saudáveis.

Arroz integral e parboilizado são exemplos de alternativas para quem está optando por uma alimentação mais balanceada. O arroz integral é aquele que apenas a casca é removida durante o beneficiamento industrial. Já o parboilizado é aquele que em casca ou descascado é submetido a um processo hidrotérmico que provoca a gelatinização total ou parcial do amido, passando, posteriormente pela secagem e descascamento para grãos em casca.

O arroz parboilizado representa cerca de 15% da produção mundial de arroz e consiste em um tratamento hidrotérmico baseado em três etapas: hidratação, gelatinização e secagem (OLIVEIRA e AMATO, 2021)

No processo de parboilização tem-se a migração de componentes hidrossolúveis como vitaminas e minerais, das camadas mais periféricas do grão para o seu interior, resultando em um aumento do valor nutricional. Além do mais, ocasiona vantagens tecnológicas, como aumento da vida útil no armazenamento devido a inativação enzimática e vantagens industriais, como maior rendimento visto que a parboilização aumenta a resistência física dos grãos.

Um dos problemas típicos que ocorre na cocção do arroz selvagem é a abertura acentuada dos grãos deixando-os com aspecto de arroz excessivamente cozido. Para a redução deste efeito uma das alternativas seria o uso da parboilização, que torna os grãos mais firmes e menos suscetíveis a abertura excessiva no processo de preparo para o consumo.

Fatores que podem interferir nas propriedades tecnológicas e nutricionais do arroz parboilizado são pressão e tempo de gelatinização. Pressões mais elevadas favorecem a absorção de água pelos grãos, intensificando o processo de gelatinização do amido. Porém, altas pressões por longos períodos de tempo podem resultar em danos físicos aos grãos, causando o extravasamento do endosperma.

Um experimento multivariado para otimizar processos tem como tem a vantagem de avaliar o efeito individual das variáveis, bem como a interação entre elas. Além disso, possibilita uma explicação do comportamento das variáveis por

meio de modelos matemáticos, o que pode prever as condições ótimas para obter a resposta desejada.

Sendo assim, as condições de autoclavagem devem ser consideradas e exploradas a fim de gerar conhecimento com possível aplicação industrial, visando aprimorar o processo de parboilização através da otimização multivariada dos parâmetros de gelatinização (pressão e tempo).

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar efeitos da parboilização nas propriedades físico-químicas, compostos bioativos e digestibilidade do amido em grãos do gênero *Zizania* sp.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência da intensidade do processo de parboilização na forma física dos grãos do gênero *Zizania* sp;
- Estudar a composição química dos grãos do gênero *Zizania* sp sob influência de diferentes pressões e tempo de gelatinização na parboilização;
- Avaliar a influência de diferentes pressões e tempo de gelatinização na digestibilidade do amido em grãos do gênero *Zizania* sp;
- Quantificar os compostos fenólicos livres individuais dos grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes pressões e tempo de gelatinização na parboilização.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1 Arroz selvagem (*Zizania* sp)

O arroz selvagem (*Zizania* sp) nativo da América do Norte, considerado um grão sagrado e principal alimento de tribos indígenas de tempos antigos, até hoje é muito consumido na região. O grão foi introduzido na Europa pelo comércio de peles e hoje é cultivado em parte do norte do Canadá e alguns países asiáticos e europeus. Pesquisas apontam que Saskatchewan é a província que mais produz arroz selvagem do Canadá e o estado de Minnessota é o maior nos Estados Unidos (ARCHIBOLD, 2003).

A planta do arroz selvagem (Figura 1) é uma grama aquática também conhecida como macrófita emergente ancorada, com folhas longas e estreitas em forma de lâmina que pode lembrar o trigo, aveia e cevada (SURENDIRAN, 2014).

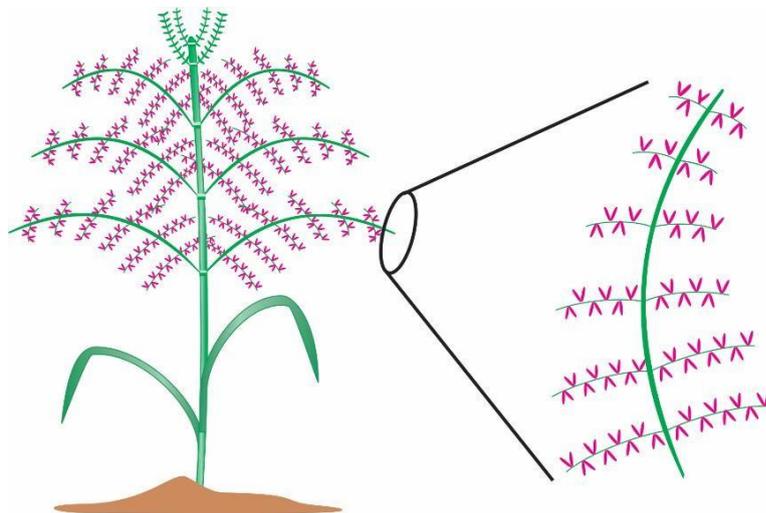


Figura 1 - Ilustração da planta do arroz selvagem (*Zizania* sp).

Fonte - Cañizares (2022)

Dentre os cereais, os grãos do gênero *Zizania* sp destacam-se pelo alto teor de proteínas, fibras, vitaminas E e do complexo B, minerais e carboidratos, porém, possui baixo teor de lipídios (Figura 2) (SURENDIRAN, 2014).

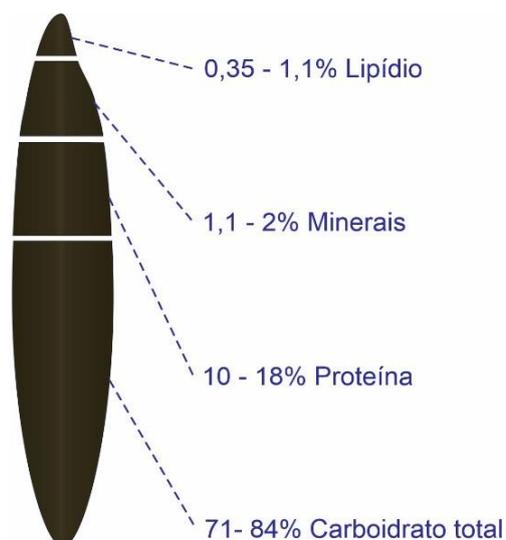


Figura 2 - Principais componentes nutricionais do arroz selvagem integral (*Zizania sp*)

Fonte - Adaptado de Surendiran et al. (2014)

Os carboidratos representam a maior parte do conteúdo nutricional do arroz selvagem, aproximadamente 71-84% das macromoléculas, dentre os quais 60-65% é amido. O índice glicêmico (IG) classifica os carboidratos de acordo com seus efeitos sobre os níveis de glicose no sangue, quanto menor o IG, mais lento o aumento dos níveis de glicose no sangue. O arroz selvagem é um alimento com IG menor que 70, sendo de baixo índice glicêmico (53,72), enquanto para o arroz branco polido o IG é alto (73) e para o arroz integral baixo índice glicêmico (68), ou seja, o arroz selvagem quando consumido causa um pico menor e uma diminuição mais lenta nos níveis de glicose no sangue, evitando assim a hiperglicemia (KUMAR; PRABHASANKAR, 2014). O arroz selvagem é rico em fibra alimentar, sendo 0,8% de fibra alimentar solúvel e 3,3% de fibra alimentar insolúvel (SURENDIRAN et al., 2014).

O arroz selvagem é rico em proteínas (10-18%) e aminoácidos essenciais, podendo ter até mais que o dobro de proteínas que o arroz branco do gênero *Oryza* (8,0%). O índice de eficiência proteica (PER) é a massa corporal (g) adquirida por um animal a partir da ingestão de 1 g de proteína durante um período experimental especificado e é usado para descrever o valor nutricional da proteína. O PER do arroz selvagem (2,75%) é significativamente maior do que o do trigo (0,9%), centeio (1,3%), e cevada (1,6%) (ZHAI et al., 2001).

O arroz selvagem é um alimento com baixo teor de gordura. O teor de lipídios do arroz selvagem (0,3-1,1%) é significativamente menor do que o do arroz integral (2,8%) e do arroz branco do gênero *Oryza* (2,6%), ou seja, o conteúdo lipídico do arroz selvagem pode ser até três vezes menor (KLENSPORF-PAWLIK; ALADEDUNYE, 2017). No entanto, o teor de ácidos graxos essenciais no arroz selvagem (55,6-66,5%) é significativamente maior do que no arroz integral do gênero *Oryza* (36,9-39,1%). Os principais ácidos graxos do arroz selvagem são: ácidos linoleicos (35-37%), ácidos linolênicos (20-31%), ácidos palmíticos (14-18,4%), ácidos esteáricos (1,1-1,3%) e ácidos oleicos (12,8-16,2%) (OLIVEIRA, 2021; PRZYBYLSKI et al., 2009).

As vitaminas do complexo B são indispensáveis para digestão e absorção de nutrientes, funções metabólicas e conversão dos alimentos em energia. O arroz selvagem e os flocos de arroz selvagem são ricos em vitaminas hidrossolúveis, como tiamina e riboflavina (SUMCZYNSKI et al., 2018). A vitamina E é uma vitamina lipossolúvel e um dos principais antioxidantes do arroz selvagem, que inclui tocoferol e tocotrienóis. O teor de vitamina E do arroz selvagem (0,2-0,4 mg.100<sup>-1</sup> g) é significativamente maior que o do arroz branco (0,1 mg.100<sup>-1</sup> g), por exemplo (Yu et al., 2020). Ela desempenha papéis importantes no organismo como agente antioxidante, retardando o envelhecimento e atuando na proteção a doenças crônicas não transmissíveis, como Parkinson, Alzheimer, câncer e doenças cardiovasculares (BATISTA, COSTA e PINHEIRO-SANT'ANA, 2007).

Os grãos do gênero *Zizania* sp são uma valiosa fonte de minerais como cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio e zinco. Esses são indispensáveis no organismo visto que auxiliam na manutenção de tecidos e regulação de atividades de diversas enzimas, por exemplo (SUMCZYNSKI et al., 2018).

Os fitoquímicos são compostos vegetais encontrados em frutas, grãos integrais e vegetais. Cada vez mais atenção está sendo dada aos fitoquímicos em alimentos, especialmente à aplicação desses compostos no desenvolvimento de alimentos funcionais e na prevenção de doenças crônicas (XIAO, 2016). Os fitoesteróis são compostos esteroides naturais que estão amplamente presentes nas raízes, caules, folhas, flores, sementes e frutos de plantas e são componentes importantes das membranas celulares das plantas. O conteúdo total de fitosterol dos lipídios do arroz selvagem varia de 70 a 145 g/kg de lipídios, o que é notavelmente

superior ao do arroz integral (27 g/kg) (JIANG et al., 2016). O  $\gamma$ -Oryzanol, uma mistura de álcool triterpeno e ferulados de fitosterol, é caracterizado por diversos benefícios à saúde. Os lipídios do arroz selvagem (459-730 mg/kg) continham significativamente mais  $\gamma$ -oryzanol do que o óleo de farelo de arroz (359 mg/kg), que é considerado uma boa fonte de  $\gamma$ -oryzanol (YU et al., 2020).

Além disso, é um alimento “*gluten free*” o que atrai grande interesse da indústria alimentícia, podendo ser adicionado à uma gama de produtos para melhorar o perfil nutricional deles. É um alimento *gourmet* e geralmente é servido como arroz ou em mix de grãos, cereais matinais, muffins ou saladas (MÄKELÄ; ARCHIBOLD, 1998).

### 3.2 Compostos bioativos

É evidente o crescente interesse por alimentos diferenciados, que atendam às exigências do consumidor quanto ao sabor, saudabilidade e bem-estar. Observa-se uma tendência no aumento no consumo de grãos integrais, estimulada pela larga divulgação de seus benefícios à saúde, e principalmente, à redução de riscos de doenças crônicas, tais como câncer, diabetes e obesidade (BERNAUD; RODRIGUES, 2013). O consumo de alimentos ricos em compostos fenólicos pode ser associado a baixa incidência e mortalidade por câncer (BROINIZI et al., 2007).

As variedades especiais, incluem o arroz Carnaroli e o arroz Arbório, muito utilizados na culinária italiana, o arroz glutinoso, utilizado principalmente na culinária japonesa, as variedades aromáticas, como o arroz Basmati e o arroz Jasmine, as quais são as mais consumidas em alguns países asiáticos (VANIER, 2017); e as variedades com pericarpo vermelho ou preto, que têm atraído cada vez mais os consumidores que buscam funcionalidade nos alimentos, além da sua coloração diferenciada e atrativa (SUMCZYNSKI et al., 2016). A coloração do pericarpo dos grãos, está associada ao acúmulo de compostos fenólicos, os quais são benéficos à saúde (MASSARETO, 2013).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários, denominados assim por não desenvolverem um papel vital nas plantas, ou seja, no crescimento, desenvolvimento e reprodução, mas agem na defesa contra patógenos, além de contribuir para coloração das plantas. Em alimentos, alguns compostos fenólicos auxiliam na cor, adstringência, acidez e estabilidade oxidativa atuando como

proteção de raios UV (ANGELO; JORGE, 2007). Além disso, esses compostos vêm sendo estudados devido suas propriedades antioxidantes, a capacidade de sinalização celular e outros mecanismos que potencializam seu uso em benefício à saúde humana (LIU, 2007).

Os compostos fenólicos podem ser classificados em flavonoides (figura 3) e não-flavonoides, sendo que os principais em grãos de arroz são os ácidos fenólicos, compostos secundários mais comuns em cereais, e os flavonoides, que são encontrados no arroz pigmentado (ZHOU et al., 2014). Nos genótipos de arroz de pericarpo pigmentado, os flavonoides presentes são as antocianinas e proantocianidinas, encontradas no pericarpo do arroz preto (antocianinas) e vermelho (proantocianidinas) (MIN; MCCLUNG; CHEN, 2011).

O conteúdo fenólico total do arroz selvagem norte-americano (*Zizania aquatica*) tem se mostrado significativamente maior do que o do arroz branco (QIU et al., 2009, QIU et al., 2010).

Segundo Lindemann (2016), os ácidos fenólicos se fazem presente no início da rota de síntese dos metabólitos, por tanto são considerados compostos mais simples, enquanto os flavonoides, encontrados no final da rota metabólica, são considerados mais complexos. Esses compostos caracterizam-se pela presença de um anel fenólico e pelo menos uma função de ácido carboxílico orgânico.

Os flavonoides são compostos de baixo peso molecular, formado por quinze átomos de carbono, organizados na disposição C6-C3-C6. Diferenças na oxidação do anel C e na ligação desde com o anel B resultam nas seis subclasses de flavonoides: flavonóis, flavonas, isoflavonas, flavanonas, antocianinas e flavanóis (Figura 3 (MASSARETO, 2013)).

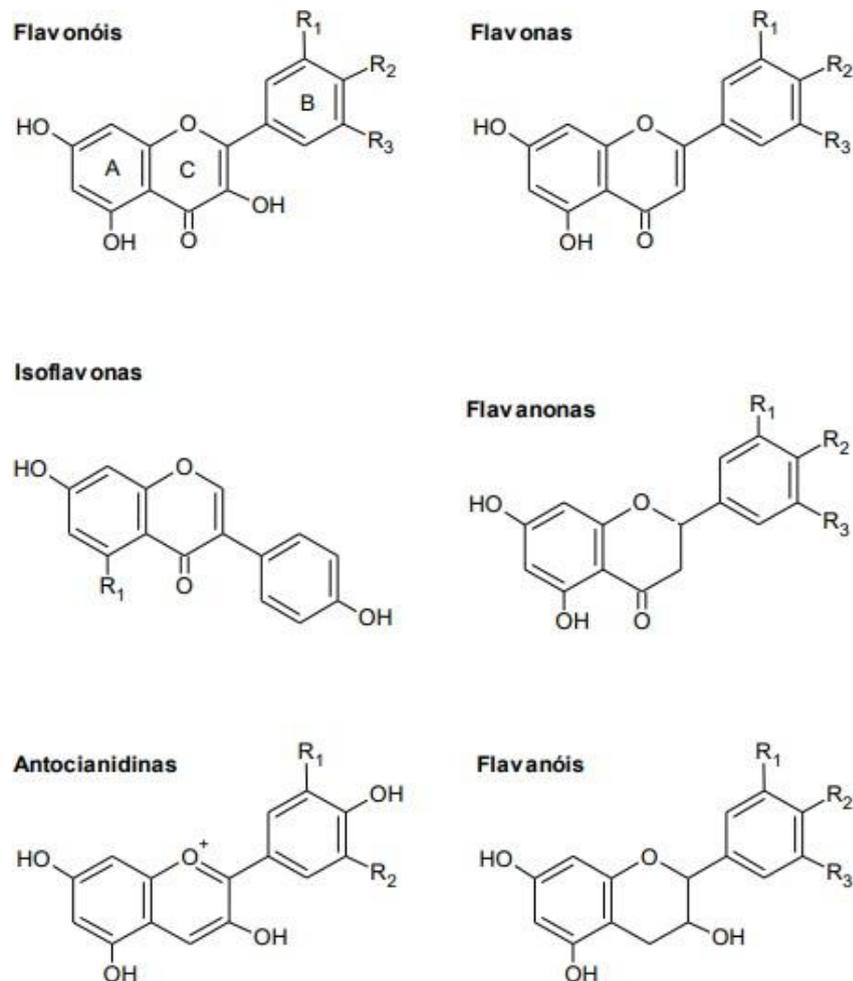


Figura 3 - Principais classes de flavonoides

Fonte – Dittgen, 2019.

Isso posto, acredita-se que processos hidrotérmicos como a parboilização, podem aumentar a biodisponibilidade desses compostos.

### 3.3 Parboilização

A parboilização consiste em um processo hidrotérmico que tem como objetivo o aprimoramento nutricional e tecnológico dos grãos. No Brasil, a tecnologia de parboilização surgiu na década de 50 onde o arroz parboilizado era conhecido como “arroz malekizado”, nome esse proveniente de uma planta de processamento norte-americana chamada “Malek”. Posteriormente, o nome foi evoluindo para o dito processo de parboilização brasileiro, como é conhecido mundialmente (FERREIRA; OLIVEIRA; ZIEGLER, 2020).

Com a expansão do tratamento hidrotérmico, aproximadamente 15% do arroz produzido no mundo é parboilizado (JANNASCH et al., 2020). Segundo

Bhattacharya (2011), no sul da Ásia e na Índia a produção desse arroz é ainda maior, representando, respectivamente, 65 e 55% do arroz produzido nessas regiões.

O arroz parboilizado mantém boa parte dos nutrientes do arroz integral (vitaminas do complexo B, magnésio, fósforo e potássio) que no processo de parboilização migram da periferia do grão para o interior, como ilustrado na Figura 4 (OLIVEIRA, 2021).

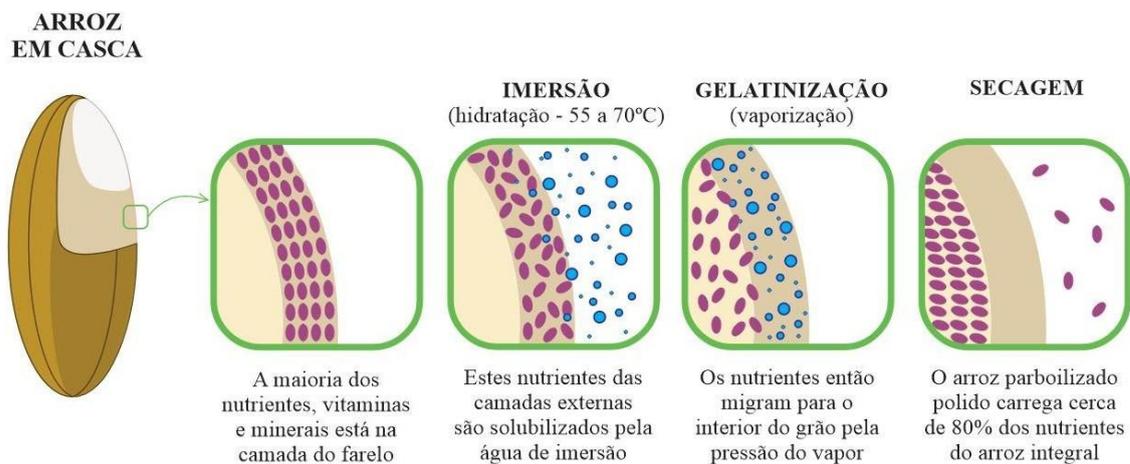


Figura 4 - Processo de migração de nutrientes da periferia para o centro do grão

Fonte - Oliveira (2021)

A parboilização consiste em três operações (Figura 5): hidratação, gelatinização e secagem do arroz ainda em casca. Podendo o processo ser feito com o arroz já descascado (FERREIRA; OLIVEIRA; ZIEGLER, 2020).



Figura 5 - Fluxograma do beneficiamento de arroz parboilizado

Fonte – Adaptado de Ferreira, Oliveira e Ziegler, 2020.

A etapa de hidratação tem como objetivo fazer a hidratação adequada dos grãos enfraquecendo a estrutura granular através do rompimento das pontes de hidrogênio e proporcionando maior superfície para absorção de água. Essa maior superfície permite uma hidratação irreversível dos grânulos, pela maior atividade dissociativa da água molecular. Esse fenômeno é chamado gelatinização do amido, que inicia-se na hidratação e é complementado na gelatinização (VANIÉR et al., 2017). Ainda nessa etapa, as enzimas concentradas nas camadas mais externas dos grãos (aleurona e gérmen) são ativadas pela umidade. Enzimas lipolíticas atuam sobre os lipídios e podem ocasionar a rancificação hidrolítica. As proteases atuam sobre as cadeias polipeptídicas e facilitam a liberação de aminoácidos, enquanto as amilolíticas rompem ligações das moléculas de amido e favorecem o aumento da intensidade da cor característica do arroz parboilizado, através do acréscimo de açúcares de baixo peso molecular (VILLANOVA, 2020; OLIVEIRA e AMATO, 2021).

A etapa de hidratação deve ser a mais rápida possível, pois a permanência dos grãos nos tanques de hidratação, pode ocasionar fermentação de origem

enzimática e microbiana, que proporcionam alterações de cor, aroma e sabor, podendo tornar o produto inaceitável pelo consumidor (ELIAS et al., 2015).

Esta etapa (hidratação), ocorre pela imersão dos grãos em água potável com temperaturas que variam de 60 a 70 °C por um período de 4 a 7h, geralmente. Na literatura não foram encontradas condições de hidratação ideal para grãos do gênero *Zizania* sp. Para a definição de tempo e temperatura ideais para o processo, deve-se realizar previamente isotermas de hidratação, sendo variável em função da cultivar.

A hidratação adequada se dá quando os grãos atingem cerca de 30% de umidade. O tempo do processo depende da umidade inicial dos grãos e da temperatura da solução de hidratação (AMATO et al., 1990; FERREIRA et al., 2020).

Nesta etapa, utiliza-se água quente, visto que os grânulos de amido apresentam capacidade limitada de absorção e expansão em água fria, devido à presença de pontes de hidrogênio entre as frações de amilose e amilopectina (VANIER et al., 2017). Os fatores tempo e temperatura são de suma importância na etapa de hidratação visto que, sendo esses insuficientes não ocorre a completa gelatinização do amido, e se forem excessivos ocasiona o extravasamento do conteúdo interno do grão e rompimento da casca, elevando o número de grãos danificados pelo processo (Figura 6) (FERREIRA; OLIVEIRA; ZIEGLER, 2020).

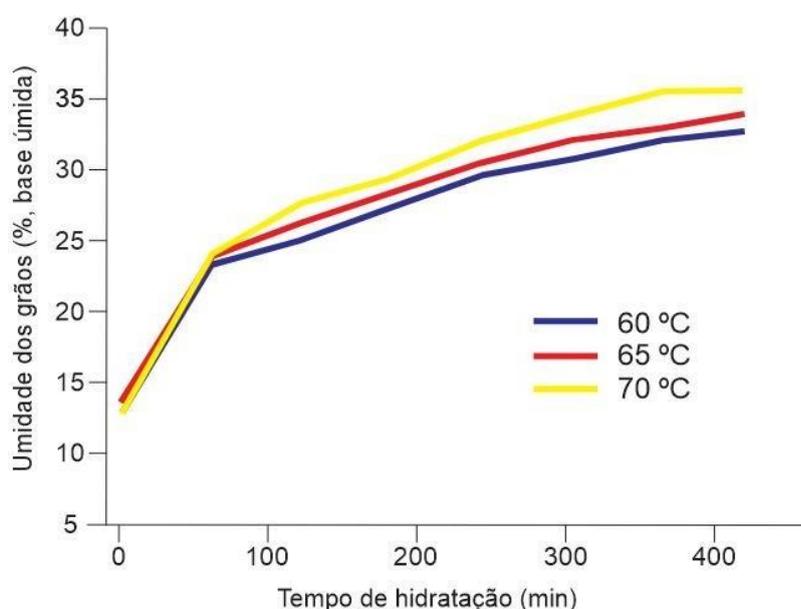


Figura 6 - Gráfico de isoterma de hidratação dos grãos *Oryza Sativa* em diferentes temperaturas

Fonte – Adaptado de Ferreira, Oliveira e Ziegler, 2020

Posterior ao processo de imersão, é promovida a gelatinização do amido que pode ser realizada através de autoclave, estufa ou até mesmo com o uso de micro-ondas (ROCKEMBACH et al. 2019). A gelatinização do amido consiste na perda da estrutura cristalina dos grânulos, ocorrendo a uma pressão superior à do meio ambiente utilizando autoclaves. As pressões variam de 0,5 a 1,2 kgf. cm<sup>-2</sup> por um tempo de 10 a 30 min (ELIAS et al., 2015; FERREIRA; OLIVEIRA e ZIEGLER, 2020). Durante o processo de gelatinização, especialmente quando realizado em autoclave temos a inativação de enzimas como a peroxidase, umas das enzimas mais termoestáveis, que é completamente eliminada após 8 min de tratamento com vapor a 121 °C. A fim de aumentar a durabilidade dos grãos devemos ter também a inativação da enzima lipase que proporciona a estabilização do farelo e do arroz (VANIER et al., 2017). Posteriormente, na etapa de secagem, é concluída a gelatinização do amido e sua retrogradação, o que torna os grãos mais resistentes às operações que usam fricção (OLIVEIRA et al. 2020). A retrogradação nada mais é do que um processo de reorganização das cadeias de amilose e amilopectina formando estruturas mais ordenadas. Sendo desejável para alguns produtos alimentícios amiláceos em termos de propriedades texturais e nutricionais (WANG et al., 2015).

A secagem é a última etapa do processo de parboilização e objetiva reduzir o grau de umidade dos grãos até um nível ótimo para o beneficiamento ou armazenamento, geralmente 13%. A secagem do arroz parboilizado é feita em duas ou três etapas, dependendo do *layout* instalado. Na primeira, ocorre uma secagem mais rápida dos grãos, onde retira-se a umidade superficial, reduzindo de 30-33% para umidade de 20-22%, esta secagem ocorre em secador de leito fluidizado, seguida por uma secagem em secador de coluna inteira, com duas câmaras de ar quente, a fim que a umidade seja reduzida de 18 a 20%. A secagem complementar é procedida em secadores intermitentes com ar em temperaturas em torno de 150 °C, com recirculação de ar até os grãos atingirem 13% de umidade (AMATO e ELIAS, 2005; OLIVEIRA, et al., 2020). Ao fim desta etapa, é recomendado que os grãos fiquem em repouso por um período de 48 a 72 h, para que ocorra uniformidades de textura e umidade, diminuindo as tensões internas sem que o rendimento de inteiros

diminua (ELIAS et al., 2015). Após essas etapas novas características nutricionais e tecnológicas são agregadas aos grãos.

### **3.4 Qualidade do arroz parboilizado**

A qualidade do arroz parboilizado é determinada através das propriedades tecnológicas, como grãos manchados e danificados, tempo de cocção, textura, brancura, rendimento de inteiros, grãos completamente parboilizados e não parboilizados, entre outros (GOEBEL et al., 2020; VANIER et al., 2015).

O processo de parboilização desestrutura os grânulos de amido e altera a sua forma, de cristalina para amorfa, por conta dos fenômenos de gelatinização e retrogradação que ocorrem. Assim o amido perde sua estrutura radial (birrefringência) e os grãos apresentam maior tempo de cocção, grau de dureza e resistência a quebra no polimento (FIGUEIREDO, 2021; AMATO et al., 2002). Essa propriedade de birrefringência se deve a um alto grau de orientação molecular interna, não tendo qualquer relação com uma forma cristalina específica (DENARDIN; SILVA, 2009).

No tratamento hidrotérmico o endosperma dos grãos torna-se compacto e translúcido devido à gelatinização. Outro fator importante que vale a pena destacar, é que o grão após imersão sofre pequenas alterações dimensionais devido aos diferentes coeficientes de dilatação entre a casca e o endosperma amiláceo, resultando em grãos que se desprendem da casca facilmente, aumentando o rendimento desses devido à remanescência do gérmen (OLIVEIRA, 2021).

O arroz parboilizado possui vantagens quando comparado com o arroz branco polido, como: maior vida útil devido a inativação enzimática (peroxidase e lipase), maior valor nutricional (aumento do conteúdo mineral, potássio (K) e fósforo (P), redução do ataque de insetos, maior rendimento industrial devido a maior resistência dos grãos, grãos mais soltos após a cocção, entre outros (ELIAS et al., 2015). O processo de parboilização está diretamente relacionado com o conteúdo amiláceo do grão.

### 3.5 Amido

O amido é constituído por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina, com cadeias lineares e ramificadas, respectivamente. Estes constituintes podem apresentar diferentes proporções em função da origem botânica, cultivares, do estágio fisiológico da planta, condições de cultivo e do grau de maturação da semente (BRUNI, 2016).

O grânulo de amido é birrefringente, e sob luz polarizada, apresenta uma reprodução em forma de cruz, denominada de Cruz de Malta. Entretanto, a birrefringência não indica necessariamente uma forma cristalina e sim, um alto grau de organização molecular dos grânulos (ZAVAREZE, 2009; ZOBEL, 1988). Esses grânulos apresentam regiões cristalinas e amorfas. As zonas cristalinas apresentam cadeias ramificadas da molécula de amilopectina e são interpoladas com camadas amorfas (LIU, 2005). As zonas cristalinas do amido são as que mantêm a estrutura do grânulo e os fazem mais resistentes a ataques químicos e enzimáticos. Já a zona amorfa é menos consistente, menos resistente ao ataque enzimático e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (ZAVAREZE, 2009).

Sobre o ordenamento estrutural, os grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade do amido, cristalinidade essa que será quantificada através das propriedades de difração de raios-X, fornecendo vasta evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido. Tal estrutura se dá em função das duplas hélices formadas pelas ramificações da amilopectina, podendo ser categorizada em padrões estruturais do tipo A, B ou C de acordo com o perfil de difração (ZAVAREZE e DIAS, 2011). O tipo C é considerado um arranjo entre os padrões A e B, típico de amido de leguminosas. Já o tipo A consiste em um cristalito compactado em um padrão ortogonal, característico de cereais, enquanto o tipo B é relativamente empacotado em um padrão hexagonal, característico de amidos de tubérculos. (VILLANOVA, 2020; ZAVAREZE, 2009).

Os grânulos do amido de arroz selvagem (*Zizania* sp) são de formato angular e poliédrico, de tamanhos pequenos e similares aos grânulos de arroz comum (*Oryza sativa*), ambas espécies variando de 2 a 10  $\mu\text{m}$  (HOOVER; SAILAJA; SOSULSKI, 1996). (Figura 7). Assim como o amido de ambas espécies apresentam o mesmo padrão de difração de raio-x do tipo A, característico de cereais (LORENZ; COLLINS, 1981). Outro fator importante e que pode afetar a cristalinidade do amido,

é o comprimento médio das cadeias de amilopectina sendo que amidos com padrão do tipo A tendem a apresentar cadeias mais curtas ( $CM \leq 19,7$ ) (HIZUKURI et al., 1983).

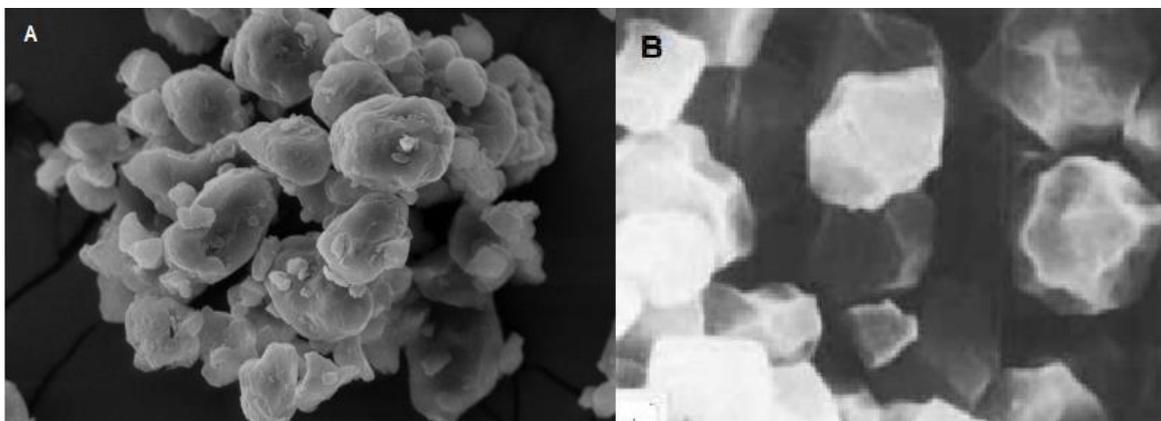


Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura de amido de arroz (*Oryza Sativa*) e arroz selvagem (*Zizania* sp). A – Amido de *Oryza Sativa* (cerca de 4000 x); B – Amido de *Zizania* sp (cerca de 8000 x)

Fonte - Pontes (2012) - Figura A; Lorenz e Collins (1981) - Figura B

O estudo sobre a composição e a estrutura do amido é primordial para entender seu comportamento e variação frente as propriedades físico-químicas dos mesmos (ZHU, 2018). O conteúdo de amilose, por exemplo, é um fator que pode interferir nas propriedades térmicas e afetar o volume de expansão e a capacidade de absorção de água durante o cozimento. O amido de arroz pode apresentar diferentes teores de amilose, podendo variar entre 1-37%. De 12-20% é representativo de baixo teor de amilose, 20-25% teor intermediário (normal) de amilose, >25% alto teor de amilose e 0,8-2% o arroz será de baixo teor de amilose, determinado como ceroso (TECHAWIPHARAT et al., 2008). Cultivares com baixo teor de amilose, apresentam característica pegajosa, teor intermediário, grãos soltos e macios enquanto aqueles com alto teor de amilose mostram-se secos, soltos e duros (ZAVAREZE, 2009).

O amido é considerado de rápida digestão, porém interações moleculares podem modificar a taxa de hidrólise. Após a gelatinização, a reorganização das moléculas de amilose e amilopectina provoca a retrogradação do amido, que podem causar uma diminuição da taxa de digestiva. Assim como processos hidrotérmicos

que podem resultar em complexos entre amido-lipídeo e dificultar a atuação de enzimas hidrolíticas, reduzindo a digestibilidade do amido (VILLANOVA, 2020).

A digestão do amido é uma importante resposta metabólica após a ingestão de uma refeição. Vários fatores alimentares intrínsecos e extrínsecos influenciam na duração e extensão da digestão do amido (CAPRILES et al., 2008). O amido pode ser dividido em três grupos: amido de digestão rápida (quantidade de glicose liberada após 20 min), amido de digestão lenta (quantidade de glicose liberada entre 20 e 120 min) e amido resistente (amido total menos a quantidade de glicose liberada em 120 min de digestão) (ENGLYST, KINGMAN e CUMMINGS, 1992). O amido digerível é hidrolisado em glicose através de enzimas. As amilases, são as primeiras e mais ativas enzimas a atuarem no processo. Essas hidrolisam a maioria das ligações  $\alpha$ -(1-4) glicosídicas em amilose e amilopectina. Durante a hidrólise, a amilose é decomposta em maltose e maltotriose. A amilopectina é degradada em maltose, maltotriose e  $\alpha$ -dextrinas. Porém, essas moléculas não podem passar pela parede intestinal, assim, são hidrolisadas posteriormente em moléculas de glicose e absorvidas pelo intestino delgado e transportada através da parede intestinal (ZAEFARIAN, ABDOLLAHI e RAVINDRAN, 2015).

O índice glicêmico (IG) é um importante indicador da digestibilidade do amido e classifica os carboidratos de acordo com seu efeito sobre os níveis de glicose no sangue. Quanto menor o IG, mais lento o aumento dos níveis de glicose no sangue, quando o alimento é consumido. Alimentos com IG menor que 55, são considerados de baixo índice, já aqueles com IG maior de 70 são considerados de alto índice. O arroz selvagem possui IG de 53,72, quantidade inferior de macarrão (81,6), por exemplo (YU et al., 2020). Assim, os grãos de arroz selvagem são de baixo IG, provavelmente por seu alto teor proteico e de fibras alimentares e, com isso, a taxa de entrada de glicose na corrente sanguínea é lenta causando um pico menor dos níveis de glicose no sangue evitando a hiperglicemia (KUMAR e PRABHASANKAR, 2014).

## **4. Material e métodos**

### **4.1 Materiais**

Foram utilizados grãos do gênero *Zizania* sp doados pela empresa Josapar localizada na cidade de Pelotas/RS. Os grãos foram recebidos previamente descascados e secos com teor de umidade de  $7,99 \pm 1\%$ . O armazenamento da matéria-prima foi feito no setor de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - DCTA, da Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel" - FAEM, Universidade Federal de Pelotas – UFPel, onde o experimento foi conduzido.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Preparo da matéria-prima**

Os grãos previamente secos ( $7,99 \pm 1\%$ ) foram pesados (100g) e colocados em sacos de filó para posterior tratamento hidrotérmico (isoterma de hidratação).

#### **4.2.2 Processo de parboilização**

Para definição do tempo e da temperatura adequados na etapa de gelatinização do amido, testes preliminares, denominados de isotermas de hidratação (Figura 8) foram realizados em grãos de arroz selvagem descascados, com combinações de tempo e temperatura aplicáveis pelas indústrias em função do comportamento das amostras de arroz (tendo como objetivo constatar a condição em que os grãos atinjam 30% de umidade de forma adequada, sem que os mesmos sejam danificados e ocorra o extravasamento do conteúdo interno).

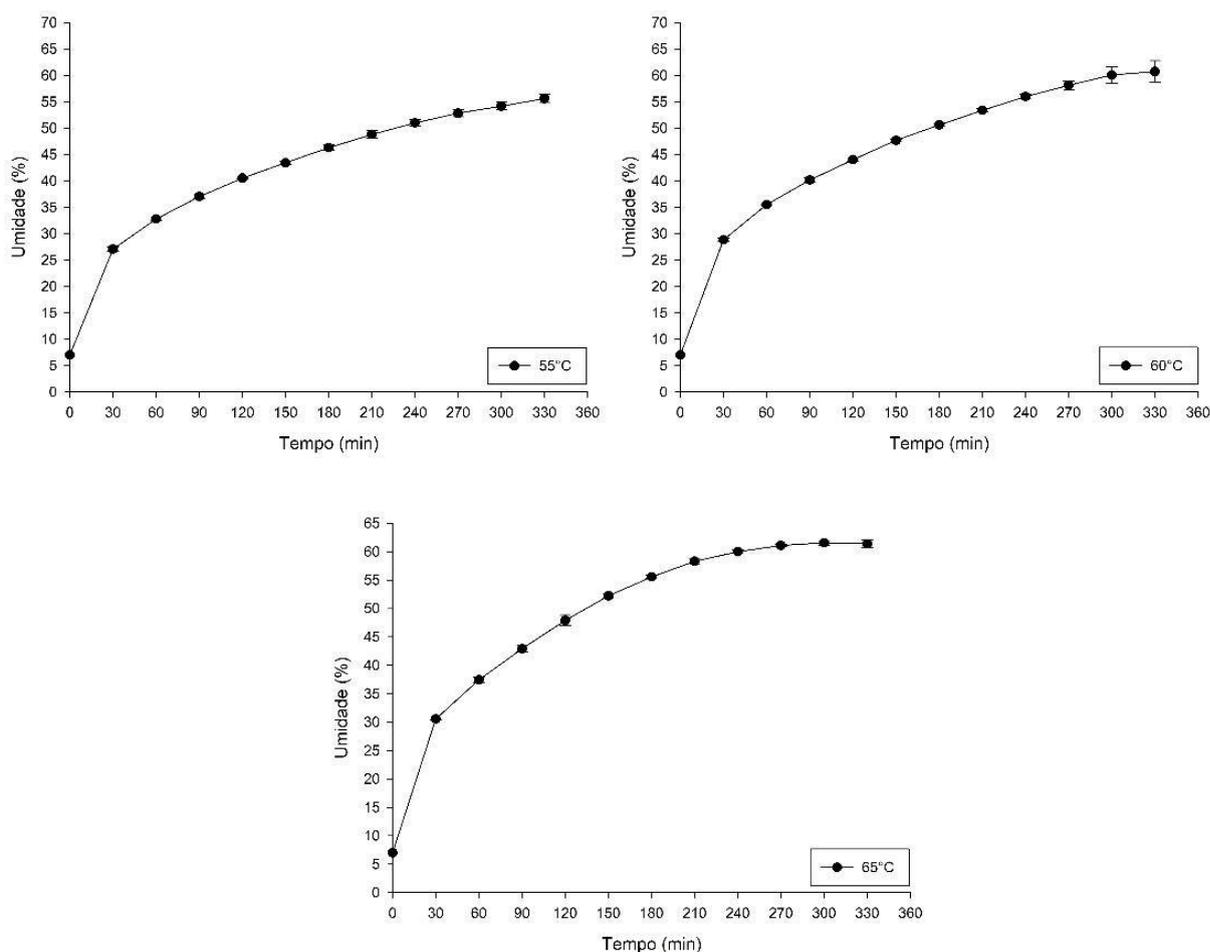


Figura 8 - Isotherma de hidratação de três temperaturas 55°C, 60°C e 65°C com grãos do gênero *Zizania* sp

Fonte – Autor

Em teste preliminar de isoterma de hidratação observou-se que a temperatura de 55°C por 1 h foi suficiente para que os grãos de arroz selvagem descascados atinjam 30% de umidade, logo, foi a escolhida para desenvolver o trabalho, visto que gera economia de tempo e energia.

Para realização do processo hidrotérmico, grãos de arroz do gênero *Zizania* sp descascados com  $7,99 \pm 1\%$  de umidade, foram utilizados. Na etapa de hidratação por imersão, grãos de arroz (100 g) foram colocados em sacos de filó, dentro de béqueres de 250 mL e água destilada foi adicionada às amostras no volume de 200 mL. Os grãos foram mantidos em banho-maria (Dubnoff Microprocessed - Q226M, Quimis, São Paulo, SP, Brasil) com temperatura controlada de  $55 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 1 h (condição adequada onde não foi observado extravasamento do material interno dos grãos e permitiu atingir o teor de 30% de umidade no menor tempo possível),

conforme apresentado na figura 9. A etapa de imersão para o arroz selvagem integral difere em tempo e temperatura do arroz convencional em casca, onde usualmente utiliza-se temperatura de 65°C por 5h 30 min. Na etapa seguinte, os grãos hidratados foram submetidos à etapa de gelatinização em autoclave nas seguintes condições: 0,4 kgf.cm<sup>-2</sup>/7,5min., 0,5 kgf.cm<sup>-2</sup>/5min., 0,5 kgf.cm<sup>-2</sup>/10min., 0,75 kgf.cm<sup>-2</sup>/4min., 0,75 kgf.cm<sup>-2</sup>/7,5min., 0,75 kgf.cm<sup>-2</sup>/11min., 1,0 kgf.cm<sup>-2</sup>/5min., 1,0 kgf.cm<sup>-2</sup>/10min., 1,10 kgf.cm<sup>-2</sup>/7,5min. Ao término da autoclavagem, as amostras foram mantidas à temperatura de 20 ± 2 °C durante aproximadamente 12 h. O arroz parboilizado foi seco em estufa (modelo 400-2ND, Nova Ética, São Paulo, SP, Brasil) a 35 °C até atingir 12 ± 1% de umidade. Após overnight (de um dia para o outro), os grãos foram armazenados a 16 ± 1°C por 15 dias para permitir a estabilização da umidade dos grãos, bem como aliviar as tensões internas antes da realização das análises subsequentes.



Figura 9 - Efeitos da hidratação em diferentes temperaturas na estrutura física dos grãos do gênero *Zizania* sp

Fonte - Autor.

#### 4.2.3 Otimização multivariada da gelatinização

Para o processo de otimização da gelatinização, foi realizado um planejamento multivariado 2<sup>2</sup>, com pontos centrais e axiais, composto por 8 tratamentos e 3 repetições do ponto central totalizando 11 experimentos.

As variáveis investigadas bem como os níveis codificados e decodificados estão apresentadas na Tabela 1. As variáveis dependentes foram: composição proximal, tempo de cocção, perfil texturométrico, perfil colorimétrico, teor de amilose

aparente, teor de antocianinas, compostos fenólicos totais e individuais, digestibilidade do amido, propriedades térmicas (DSC).

Tabela 1- Variáveis utilizadas no planejamento experimental para gelatinização dos grãos do gênero *Zizania* sp

Variáveis (unidades)	Níveis codificados e decodificados				
	-1,41	-1,00	0,00	+1,00	+1,41
X1 - Pressão (kgf.cm <sup>2</sup> )	0,40	0,50	0,75	1,00	1,10
X2 - Tempo (min)	4,00	5,00	7,50	10,00	11,00

Na Tabela 2 está apresentada a matriz do planejamento utilizada com as 16 unidades experimentais mais três pontos centrais, com os valores codificados e decodificados das variáveis.

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental utilizada para gelatinização dos grãos do gênero *Zizania* sp

Unidades	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Pressão (kgf.cm <sup>2</sup> )	Tempo (min)	Pressão (kgf.cm <sup>2</sup> )	Tempo (min)
1	-1,00	-1,00	0,50	5,00
2	+1,00	-1,00	1,00	5,00
3	-1,00	+1,00	0,50	10,00
4	+1,00	+1,00	1,00	10,00
5	-1,41	0	0,40	7,50
6	+1,41	0	1,10	7,50
7	0	-1,41	0,75	4,00
8	0	+1,41	0,75	11,00
9	0	0	0,75	7,50
10	0	0	0,75	7,50
11	0	0	0,75	7,50

A expressão de codificação utilizada para transformar os valores das variáveis decodificadas nos valores codificados é apresentada na Equação 1.

$$x_i = 2 \left( \frac{v - v_{\text{méd}}}{v_{\text{max}} - v_{\text{min}}} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$x_i$  = Variável codificada

$v$  = Valor da variável

$v_{\text{médio}}$  = Valor médio da variável

$v_{\text{max}}$  = Valor máximo da variável

$v_{\text{min}}$  = Valor mínimo da variável

Os resultados obtidos foram analisados por meio de análise de variância, com 95% de confiança, utilizando os softwares Statistica 7.0 e Design Expert 6.4.1 para construir modelos matemáticos para prever as condições ótimas para a parboilização.. O método da desejabilidade foi usado para prever as condições ideais.

#### 4.2.4 Perfil colorimétrico

O perfil colorimétrico dos grãos nativos e parboilizados integrais foi determinado em um colorímetro (Minolta CR-400, Osaka, Japão), utilizando os parâmetros de cor CIELAB (valor  $L^*$ , valor  $a^*$  e valor  $b^*$ ). Os valores de luminosidade variam de preto ( $L^* = 0$ ) a branco ( $L^* = 100$ ). Os valores de  $a^*$  e  $b^*$ , variam de  $-a$  (verde) até  $+a$  (vermelho) e de  $-b$  (azul) até  $+b$  (amarelo), respectivamente. Figura 10.

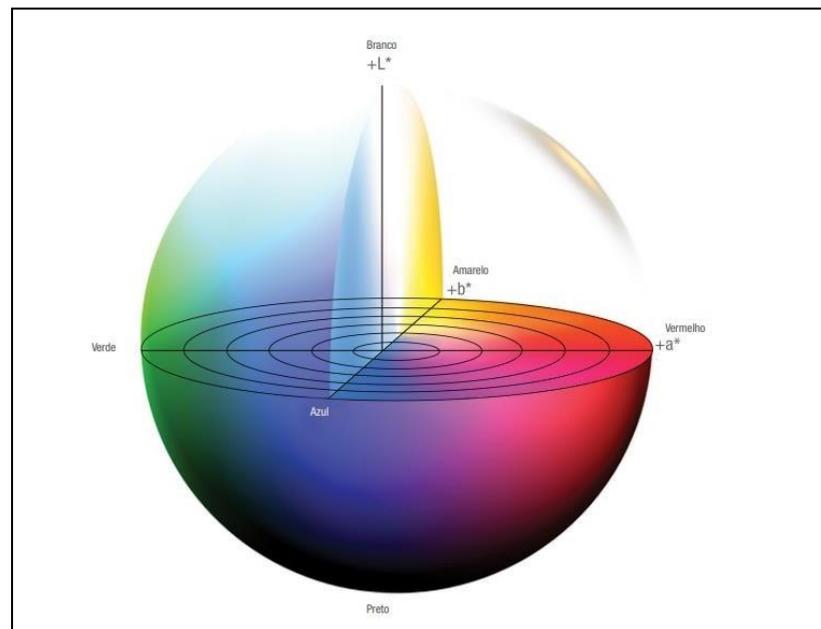


Figura 10 - Representação do espaço de cor  $L^*a^*b^*$

Fonte - Minolta (1994).

#### 4.2.5 Tempo de cocção

O tempo de cocção foi determinado de acordo com teste de Ranghino com adaptações de Mohapatra & Bal (2006). Aproximadamente 10 g de arroz foram

pesados e adicionados em béquer (250 mL) juntamente com 100 mL de água destilada ( $98 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mantida em ebulição. Após 10 min, os grãos foram retirados e prensados entre duas placas de Petri higienizadas para avaliar o grau de cozimento com auxílio de uma luz polarizada. E assim repetiu-se o processo de retirada e prensagem até que 90% dos grãos estivessem com ausência do centro branco ao ser esmagado entre as duas placas.

#### 4.2.6 Perfil texturométrico

Os grãos de arroz selvagem não parboilizado e parboilizado integral foram previamente cozidos conforme a seção 4.2.5. e, em seguida, o perfil texturométrico foi analisado utilizando o equipamento texturômetro (Stable Micro Systems Texture Analysers, TA.XTplus), com uma célula de carga de 5 kg aplicando uma força de dois ciclos (PARK et al., 2001), resultando no gráfico ilustrado na Figura 11.

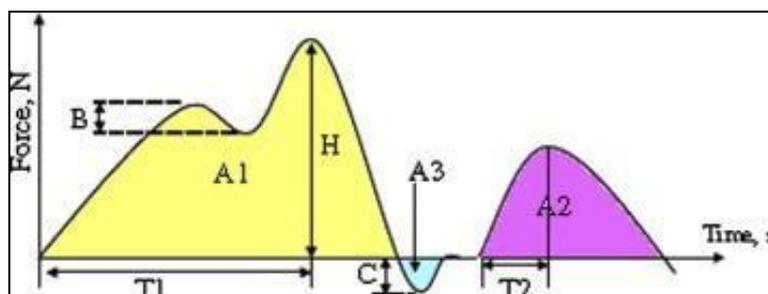


Figura 11 - Curva estatística do perfil de textura. H = Dureza; A3 = Adesividade;  $A2/A1$  = Coesividade, B = Fragtabilidade;  $T2/T1$  = Elasticidade;  $H \times A2/A1 \times T2/T1$  = Mastigabilidade;  $H \times A2/A1$  = Gomosidade

Fonte - CHEN & OPARA (2013), traduzido.

#### 4.2.7 Composição proximal

Para a composição proximal foram determinados os teores de proteína bruta, lipídeos e cinzas, de acordo com os procedimentos descritos pela *Association of Official Analytical Chemists*, AOAC (2006). O grau de umidade dos grãos foi determinado de acordo com o método oficial de análises de sementes preconizado pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 2009b).

#### 4.2.8 Teor de amilose

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

#### **4.2.9 Antocianinas totais**

Para quantificação de antocianinas totais seguiu-se o método de Abdel-aal e Hucl (2003), onde 10 mL de metanol acidificado (85:15) foram adicionados a 0,5 g de amostra. A solução foi agitada em vórtex por 1 min e homogeneizada em agitador de tubos a 200 rpm durante 30 min. Após, a solução foi centrifugada (Centrifuge RC5C, Sorvall Instruments) por 15 min a 7.500 rpm e realizou-se a leitura do sobrenadante em espectrofotômetro (6705 UV/Vis., Jenway®) em comprimento de onda de 535 nm. O conteúdo de antocianinas totais foi expresso como equivalentes de Cianidina-3-glicosídeo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

#### **4.3 Compostos fenólicos totais**

##### **4.3.1 Extração de compostos fenólicos livres e complexados**

A extração de fenólicos livres e complexados foi realizada de acordo com o método descrito por Ziegler et al. (2017), com algumas alterações. Para compostos fenólicos livres, 1 g de farinha de arroz selvagem não parboilizado e parboilizado integral foi extraído três vezes (10 mL na primeira e 5 mL nas outras duas) com solução de acetona/água (70:30 v/v), homogeneizada em vortex (Kasvi, K45-2820) e mantida sob agitação mecânica em um homogeneizador horizontal (Proenix, AP 22) por 1 h a 150 rpm. Após cada extração, a mistura foi centrifugada a 1430xg (Eppendorf 5430-R, Eppendorf AG, Alemanha) durante 5 min. Os sobrenadantes foram combinados e utilizados como extratos brutos para quantificação e identificação de compostos fenólicos livres.

O resíduo sólido obtido da extração fenólica livre foi seco em estufa a 35 °C overnight (durante a noite) até completa evaporação do solvente, sendo utilizado para extração fenólica ligada. O resíduo seco foi submetido a hidrólise enzimática e alcalina (NaOH 4 M). Após hidrólise, o pH da solução foi ajustado para 1,5-2,0 com HCl 6M e depois extraído duas vezes com 10 mL de acetato de etila. As frações de acetato de etila foram combinadas e evaporadas até secar e ressuspensas em 10 mL de solução de acetona/água (70:30, v/v), constituindo o extrato de fenólicos complexados.

### 4.3.2 Quantificação de compostos fenólicos totais em extratos de compostos fenólicos livres e complexados

Os compostos fenólicos totais nos extratos fenólicos livres e complexados foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Para determinar o conteúdo de fenólicos livres e complexados, foram utilizados 100 µL de extrato e 400 µL de água destilada. Logo, foram adicionados 250 µL de reagente de Folin-Ciocalteu 1 N e 1250 µL de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi mantida na ausência de luz durante 2 h e depois a absorbância foi medida a 725 nm (UVmini-1240, Shimadzu, Japão). Uma curva de calibração foi preparada usando padrão puro de ácido gálico (Figura 12). Os resultados foram expressos em µg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por 1 g de arroz nativo e parboilizado integral com base no peso seco.

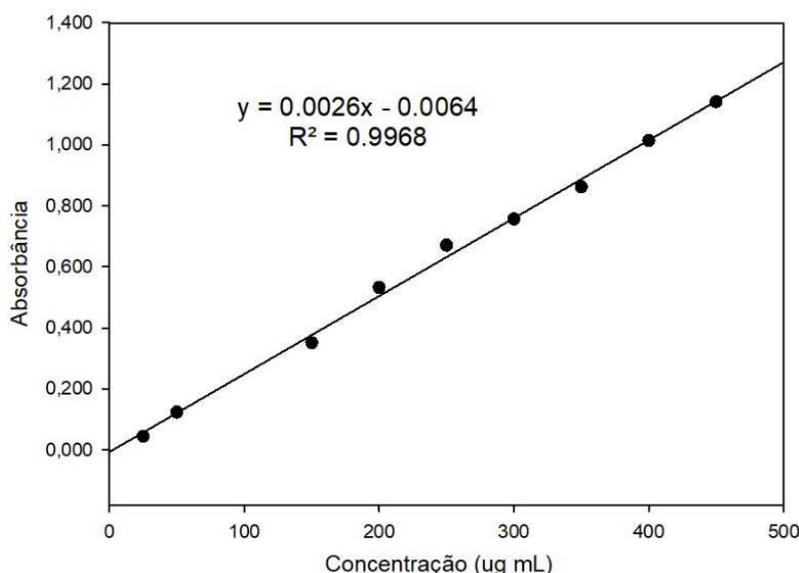


Figura 12 - Gráfico e equação de calibração obtida com ácido gálico para determinar o teor de compostos fenólicos

Fonte - Autor

### 4.2.3 Compostos fenólicos individuais livres por HPLC-MS

Para análise de compostos fenólicos individuais livres os extratos da fração livre foram centrifugados durante 5 min, a 5 °C e 5000 rpm. As amostras foram filtradas e 10 µL foram injetados em sistema HPLC. A separação dos compostos ocorreu com a utilização de fases móveis contendo água ultra pura acidificada com 0,1% de ácido fórmico (fase A) e acetonitrila acidificada com 0,1% de ácido fórmico (fase B) e coluna C18 Cogent Bidentate (100 mm x 2.1 mm x 2.2 µm ID, MicroSolv

Technology Corporation, Greater Wilmington NC, EUA). O gradiente de eluição foi o seguinte: 0-1 min, 10% B; 1-10 min, 100% B; 10-11 min, 100% B; 11-11,05 min, 10% B; 11,05-15 min, 10% B.

Para identificação dos compostos foi acoplado à cromatografia, o espectrômetro de massas de alta resolução (tipo quadrupolo-tempo de voo) (Maxis Impact, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). O modo de ionização negativo foi operado com os seguintes parâmetros: voltagem do capilar em 3,5 kV, gás de secagem em 8,0 L.min<sup>-1</sup> e temperatura de 180 °C, pressão do gás de nebulização (N<sub>2</sub>) de 2 bar, colisão de RF de 500 Vpp, tempo de transferência 120 ms e armazenamento pré-pulso de 8 µs. Os espectros de massas foram adquiridos ao longo de uma faixa de massa de m/z 50 a 1200. O equipamento foi calibrado com formiato de sódio 10 mM. A análise e processamento de dados foram realizados utilizando o programa DataAnalysis (Bruker Daltonics, Alemanha), o qual forneceu uma lista de possíveis fórmulas elementares usando a ferramenta Smart Formula. As fórmulas moleculares candidatas foram escolhidas com base no erro de massa exato (ppm) e nos valores de similaridade da distribuição isotópica (mSigma). A quantificação foi realizada com base na curva analítica de ácido p-cumárico (Sigma- Aldrich).

#### 4.3.4 Digestibilidade do amido

A digestibilidade *in vitro* do amido foi realizada conforme a metodologia proposta por Dartois et al. (2010) com as adaptações. Brevemente, 25 g de arroz selvagem não parboilizado e parboilizado integral cozidos, foram submetidos a um processo de moagem em processador de bancada com intuito de simular a etapa de mastigação. Após, os grãos foram transferidos para um reator de vidro encamisado e adicionado 70 mL de água destilada, mantendo-se a uma temperatura de 37 ± 1 °C. As amostras foram digeridas por 30 min no fluido gástrico simulado (SGF, contendo 0,24 g de pepsina) pH 1,2. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas nos tempos 0, 15 e 30 min de digestão.

Para a segunda etapa da digestão, o pH foi reajustado para 6,8 e logo foi adicionado o fluido intestinal simulado (SIF, contendo 0,2 g de pancreatina, 3 mL de amiloglucosidase e 1,5 mg de invertase) para simular a digestão no intestino delgado. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90

min de digestão e colocadas em tubos falcon contendo 3 mL de etanol absoluto para cessar a reação.

As amostras foram incubadas com solução contendo amiloglicosidase e invertase, conforme descrito por Dartois et al. (2010), e em seguida analisado utilizando o kit D-glucose assay (GOPOD-FORMAT, K-GLUC 05/2008, Megazyme International Ireland Ltd., Ireland). Os resultados foram calculados a partir das Equações 2 e 3, apresentadas a seguir, e expressos em porcentagem de amido hidrolisado.

$$\%SH = \frac{Sh}{Si} \quad (Eq. 2)$$

Onde:

\%SH = percentual de hidrólise do amido (total);

Sh = quantidade de amido hidrolisado (g);

Si = quantidade inicial de amido (g).

$$= Cf \cdot \frac{Gp}{Si} \quad (Eq. 3)$$

Onde:

GP = quantidade de glicose produzida (g);

Cf = fator de conversão calculado a partir do peso molecular do monômero de amido/peso molecular da glicose (162/180 = 0,9).

#### 4.3.5 Propriedades térmicas (DSC)

A análise térmica utilizando Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada na Central Analítica da Universidade Federal de Pelotas. O equipamento DSC Q-200 (TA Instruments, EUA) foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante e verificado com padrão de índio (99,99% de pureza, ponto de fusão de 156,6 °C e variação de entalpia de  $\Delta H=28,56$  J/g). Para a análise, foram pesadas em balança analítica, aproximadamente 5 mg das amostras acondicionadas em células herméticas de alumínio (Shimadzu), as quais foram seladas para posterior análise. As análises foram realizadas em equipamento DSC-60 (Shimadzu) sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, temperatura inicial de 30°C, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até alcançar temperatura final de 300°C. Para aquisição dos dados, temperatura inicial “onset” (Tp<sub>0</sub>), temperatura de pico (Tp<sub>n</sub>), variação de temperatura ( $\Delta T_n$ ) e variação de entalpia ( $\Delta H_n$ ) foi utilizado o programa TA-60WS versão 2.20 (Shimadzu Corporation).

#### 4.3.6 Análise estatística

Os resultados do planejamento fatorial foram analisados por métodos paramétricos como: normalidade Shapiro-Wilk, análise de efeito, análise de variância (ANOVA,  $p < 0,05$ ) e no caso de efeitos significativos foram geradas superfícies de resposta. As análises de compostos fenólicos individuais livres e digestibilidade do amido foram comparados pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), utilizando o software estatística 7.0. O software Design Expert 6.0.4 foi utilizado para construção de modelos matemáticos e para predição das condições ótimas.

### 5. Resultados e discussão

#### 5.1 Aparência e perfil colorimétrico

A aparência dos grãos parboilizados e não parboilizados (controle), estão apresentados na Figura 13. Segundo Silva (2003), condições extremas de autoclavagem podem modificar as características físicas dos grãos. Fato esse confirmado com o presente estudo. Com o aumento da pressão de na etapa de gelatinização notou-se uma deformação dos grãos, provavelmente pela absorção excessiva de água, causando assim o rompimento da camada de aleurona e exposição do endosperma amiláceo.



Figura 13 - Grãos do gênero *Zizania* sp submetidos a diferentes condições de gelatinização e grão não parboilizado

Os resultados obtidos através da análise de colorimetria estão apresentados na tabela 3, onde L\* representa a luminosidade da amostra, variando de 0 (preto) a 100 (branco), a\* expressa a variação de cor do verde (-) ao vermelho (+) e b\* a variação de cor do azul (-) ao amarelo (+).

Tabela 3: Perfil colorimétrico de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização.

Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)	Perfil colorimétrico		
	L*	a*	b*
0,50/5,00	18,84±1,04	0,54±0,05	4,26±0,32
1,00/5,00	18,62±0,50	0,82±0,02	3,66±0,18
0,50/10,00	18,28±0,35	0,91±0,04	4,17±0,38
1,00/10,00	18,49±0,95	0,86±0,06	4,18±0,17
0,40/7,50	19,45±1,13	1,03±0,03	4,06±0,22
1,10/7,50	18,03±0,30	0,94±0,08	4,21±0,05
0,75/4,00	18,81±0,26	0,85±0,05	3,82±0,22
0,75/11,00	19,12±0,13	0,57±0,02	3,78±0,00
0,75/7,50	19,04±0,50	0,75±0,08	4,05±0,30

Os parâmetros de cor não apresentaram efeitos significativos, ou seja,  $p > 0,05$  não sendo, portanto, preditivos. O valor de L\* variou de 18,03 a 19,45, valores que estão de acordo com as características do pericarpo dos grãos e são similares aos encontrados em grãos de arroz preto do gênero *Oryza* (ZIEGLER, 2016). A coordenada a\* variou de 0,54 a 1,03, mostrando uma tendência a coloração avermelhada enquanto a coordenada b\* variou de 3,66 a 4,26, mostrando, assim, uma tendência a coloração amarelada.

## 5.2 Perfil texturométrico e tempo de cocção

Segundo Paraginski et al. (2014), o processo de parboilização provoca alterações nos parâmetros texturométricos de grãos. Essas alterações são resultado da lenta absorção de água dos grãos de arroz parboilizado, devido à parcial gelatinização do amido, que dificulta o processo de hidratação.

Os resultados para parâmetros texturométricos estão apresentados na Tabela 4, assim como os resultados para a análise de tempo de cocção na Tabela 5.

Tabela 4: Parâmetros texturométricos de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização.

Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)	Parâmetros texturométrico				
	Adesividade (N.s-1)	Elasticidade (mm)	Mastigabilidade (N.mm-1)	Gomosidade (N)	Dureza (N)
0,50/5,00	-1,42±0,07	0,81±0,01	9819,72±440,41	11771,51±851,63	19730,47±152,50
1,00/5,00	-1,79±0,03	0,80±0,03	10136,69±1001,55	12502,26±730,55	20802,05±87,93
0,50/10,00	-1,44±0,10	0,78±0,00	9487,98±5,05	12068,07±65,29	20137,21±121,30
1,00/10,00	-2,08±0,07	0,83±0,00	9374,61±311,59	11423,30±10,04	19706,73±79,17
0,40/7,50	-1,36±0,10	0,72±0,06	6347,73±1130,47	8453,93±379,89	16642,59±81,63
1,10/7,50	-0,70±0,41	0,78±0,00	9359,30±791,46	11937,79±288,26	20624,36±142,92
0,75/4,00	-2,06±0,16	0,79±0,01	9324,96±270,59	12215,65±128,34	20478,93±98,24
0,75/11,00	-1,38±0,03	0,74±0,01	8473,15±740,29	11099,75±577,77	19436,11±154,03
0,75/7,50	-1,23±0,10	0,78±0,05	9622,03±52,76	12314,42±822,90	20271,19±270,61

Tabela 5 -Tempo de cocção de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização.

Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)	Tempo de cocção (min)
0,50/5,00	30:06±0,00
1,00/5,00	31:05±0,01
0,50/10,00	32:52±0,02
1,00/10,00	32:06±0,01
0,40/7,50	35:20±0,00
1,10/7,50	31:46±0,01
0,75/4,00	33:15±0,02
0,75/11,00	32:55±0,00
0,75/7,50	31:46±0,03

Os parâmetros texturométricos não apresentaram efeitos significativos, ou seja,  $p > 0,05$  (Tabela 4), assim como para tempo de cocção (Tabela 5) que variou de 30:06 a 35:20 minutos, sendo, portanto, não preditivo.

### 5.3 Composição proximal e teor de amilose aparente

A determinação da qualidade do arroz envolve fatores culturais e nichos de mercado (VANIÉR, 2017) e sua avaliação envolve a determinação de características físico-químicas, com base na composição química. A composição química e teor de amilose aparente dos grãos de arroz selvagem estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição proximal e teor de amilose de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização.

Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)	Proteína bruta (%)	Lipídios (%)	Cinzas (%)	Teor de amilose (%)
0,50/5,00	29,44±0,07	1,65±0,17	1,42±0,08	9,92±1,22
1,00/5,00	20,92±1,72	1,52±0,30	1,38±0,01	10,38±1,10
0,50/10,00	19,89±0,50	1,36±0,14	1,39±0,01	10,65±2,08
1,00/10,00	19,84±0,04	1,50±0,01	1,43±0,02	10,00±0,00
0,40/7,50	19,88±0,16	1,22±0,14	1,42±0,01	9,59±0,34
1,10/7,50	19,22±1,30	1,64±0,08	1,42±0,01	11,93±1,43
0,75/4,00	19,71±0,02	1,55±0,11	1,45±0,00	14,23±1,39
0,75/11,00	19,55±1,05	1,41±0,09	1,41±0,03	10,29±1,05
0,75/7,50	19,27±1,89	1,27±0,07	1,36±0,02	11,49±2,33

No presente trabalho, não foram observados efeitos significativos entre os tratamentos,  $p > 0,05$ , ou seja, o modelo não é preditivo. Para proteína bruta os valores variaram de 19,22 a 29,44%, cinzas de 1,36 a 1,45%, lipídios de 1,27 a 1,65% e teor de amilose aparente de 9,59 a 14,23%.

#### 5.4 Antocianinas totais

As antocianinas são compostos fenólicos pertencentes à classe dos flavonoides, presentes em maior abundância em grãos de pericarpo preto (PITIJA et al., 2012). O teor de antocianinas totais está apresentado na Figura 14.

$$\text{Antocianinas totais} = 27,6024 - 6,3249x1 \text{ (Eq. 4)}$$

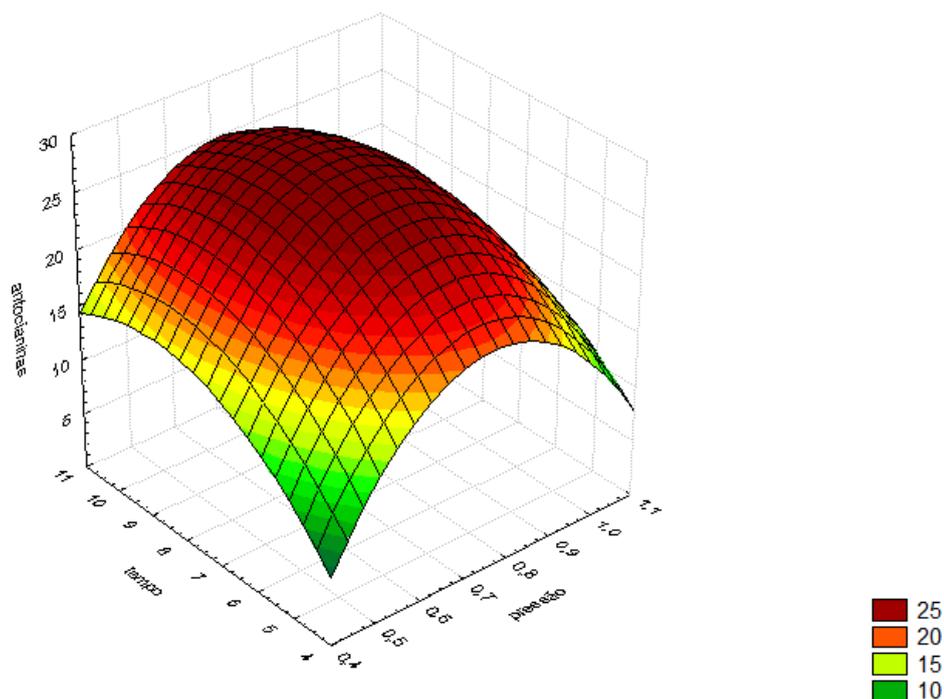


Figura 14 - Superfície de resposta do teor de antocianinas totais de grãos do gênero *Zizania* sp

No presente estudo, o teor de antocianinas totais apresentou normalidade e significância no teste de efeito para variável independente pressão. Conforme figura 14, o conteúdo de antocianinas totais atingiu seu maior teor em uma condição de 0,9/11 kgf.cm<sup>2</sup>/min. Posterior, o teor de antocianinas totais diminuiu para variável pressão. Segundo Balbinoti (2018), as perdas ocorrem porque as antocianinas são sensíveis ao calor e sua estabilidade depende da severidade (temperatura/pressão) empregada no processo de parboilização.

### 5.5 Compostos fenólicos totais livres e complexados

O teor de compostos fenólicos nas formas livre e complexado estão apresentados na Tabela 7 e Figura 15, respectivamente.

Tabela 7: Teor de compostos fenólicos totais livres de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização

Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)	Compostos totais fenólicos livres
0,50/5,00	60,93±1,39
1,00/5,00	86,28±0,13
0,50/10,00	55,03±3,17
1,00/10,00	78,01±1,49
0,40/7,50	64,55±3,67
1,10/7,50	70,16±1,63
0,75/4,00	67,28±0,29
0,75/11,00	79,65±0,61
0,75/7,50	69,50±0,61

$$\text{Compostos fenólicos totais complexados} = 179,75 + 28,70x^1x^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

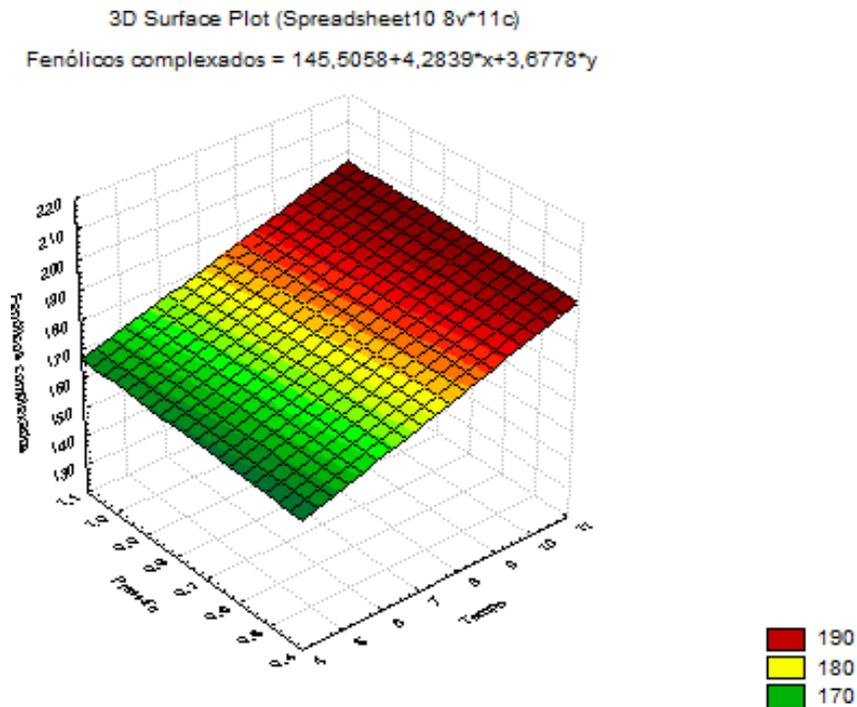


Figura 15 - Superfície de resposta do teor de antocianinas totais de grãos do gênero *Zizania* sp

No presente estudo apenas a fração de compostos fenólicos totais complexados apresentou normalidade e significância no teste de efeito com interação entre as variáveis pressão e tempo ( $p < 0,05$ ). A fração de compostos

fenólicos totais livres não apresentou diferença significativa, variando de 55,03 a 86,28%. O conteúdo de fenólicos totais complexados (Figuras 15) foi maior em pressões mais altas (1,10Kgf.cm<sup>2</sup>) do que em pressões mais brandas. Observou-se uma concentração maior de compostos fenólicos complexados, possivelmente por que o processo de parboilização ocasiona uma modificação da estrutura química dos grãos podendo resultar em complexos com outros componentes do arroz selvagem, principalmente proteínas. Estes resultados estão de acordo com os verificados em outros processos de tratamento hidrotérmico como a extrusão que de acordo com (Zielinski, Kozłowska, & Lewczuk, 2001 e Wang, He e Chen, 2014).

Segundo Walter (2013) e Scaglione (2014), o processo de parboilização de fato ocasiona aumento dos compostos fenólicos, na fração ligada, possivelmente o aumento da fração complexada está atrelado a ligação desses compostos com outros ocasionando complexação, após o processo de parboilização. Conforme Figura 15, conclui-se que o modelo encontrado prediz a resposta, podendo ser utilizada a equação (5) para teor de compostos fenólicos na forma complexada.

## 5.6 Compostos fenólicos individuais livres

Os compostos fenólicos encontrados em maior abundância nos grãos do gênero *Zizania* sp foi Apigenin di-C, C-pentosid (133,56 a 162,92µg/g) e o Apigenin 6-C-galactoside 8-C-arabinoside (114,68 a 144,71µg/g) conforme Tabela 8.

Tabela 8: Compostos fenólicos individuais livres de grãos do gênero *Zizania* sp

Compostos (µg/g)	Tratamentos (kgf.cm <sup>2</sup> /min)									
	0,50/5	1,00/5	0,50/10	1,00/10	0,40/7,50	1,10/7,50	0,75/4	0,75/11	0,75/7,50	0/0
Quercetin 3-O-caffeyl-glucoside	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Protocatechuic acid 4-glucoside	11,72 ± 0,70 bc	12,34 ± 0,19 c	11,76 ± 0,77 bc	11,96 ± 0,44 bc	11,12 ± 0,70 b	12,23 ± 0,03 bc	12,25 ± 0,77 c	12,53 ± 0,68 c	12,11 ± 0,16 bc	13,74 ± 0,07 a
Protocatechuic acid Catechin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Vicenin 2	6,42 ± 0,19 c	7,07 ± 0,21 de	6,29 ± 0,10 c	6,91 ± 0,02 e	6,35 ± 0,0 c	7,22 ± 0,12 bd	7,1 ± 0,1 de	7,42 ± 0,07 b	7,08 ± 0,1 de	8,61 ± 0,14 a
Epicatechin	16,23 ± 1,75 be	17,40 ± 0,73 bde	13,33 ± 2,88 a	17,25 ± 0,22 bde	14,92 ± 1,10 ab	18,32 ± 0,24 cde	18,17 ± 1,59 cde	19,07 ± 1,15 cd	18,42 ± 0,89 cde	20,56 ± 0,00 c
Apigenin 6-C-galactoside 8-C-arabinoside	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Apigenin di-C, C-pentoside	114,68 ± 3,95 e	125,73 ± 1,92 cd	115,62 ± 0,76 e	123,92 ± 2,29 de	115,35 ± 5,21 e	131,58 ± 0,44 bcd	133,11 ± 6,03 bcd	136,48 ± 0,88 ab	135,29 ± 5,06 abc	144,71 ± 5,06 a
p-Coumaric acid	139,59 ± 10,36 cd	146,45 ± 5,65 bcd	139,57 ± 1,90 cd	146,95 ± 3,88 bcd	133,56 ± 4,06 d	153,15 ± 1,63 abc	154,77 ± 5,19 ab	162,92 ± 13,81 a	158,87 ± 3,42 ab	160,70 ± 5,63 a
	14,92 ± 1,55 ef	16,24 ± 0,31de	15,37 ± 0,43 ef	15,98 ± 0,32 def	14,90 ± 0,65 f	17,09 ± 0,48 cd	17,62 ± 0,25 bc	18,51 ± 0,42 b	18,37 ± 0,49 bc	20,49 ± 0,04 a

Tabela 8: Continuação...

Tricin 7-glucoside	6,88 ± 0,07 de	7,07 ± 0,02 de	6,79 ± 0,19 ce	7,07 ± 0,19 de	6,48 ± 0,0 c	6,96 ± 0,33 de	7,56 ± 0,02 ab	7,13 ± 0,31 de	7,24 ± 0,1 bd	7,63 ± 0,02 a
8-Hydroxyhesperetin	26,05 ±	27,34 ±	25,04 ±	27,16 ±	24,77 ± 0,	28,07 ±	30,57 ±	30,09 ±	29,95 ±	32,10 ±
7-[6-acetylglucosyl- (1->2)-glucoside]	1,12 de	1,52 cde	0,47 e	2,19 cde	e	1,52 bcd	1,37 ab	2,22 ab	0,89 abc	0,69 a
p-Hydroxybenzoic acid	19,92 ± 1,80 b	22,99 ± 0,92 d	21,04 ± 0,96 ab	23,15 ± 0,63 d	19,97 ± 0,50 b	24,155 ± 0,81 cd	22,46 ± 0,53 ad	23,85 ± 0,15 cd	23,41 ± 0,20 cd	25,19 ± 1,15 a
Tricin 7- triglucuronoside	42,31 ± 0,60 d	47,07 ± 0,07 e	45,95 ± 2,46 de	47,05 ± 1,62 e	42,88 ± 1,65 d	49,27 ± 1,00 cd	51,91 ± 2,03 bc	55,00 ± 2,87 b	53,08 ± 0,58 bc	65,15 ± 3,01 a

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Para o composto mais abundante (Apigenin di-C,C-pentoside) apenas o último tratamento (controle) apresentou diferença significativa dos demais, no entanto, apresentou semelhança significativa com os tratamentos 0,75 kgf.cm<sup>2</sup>/11min. e 0,75 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min. Para Apigenin 6-C-galactoside 8-C-arabinoside, o último tratamento (controle) apresentou diferença significativa dos demais, no entanto, apresentou semelhança significativa com os tratamentos 0,75 kgf.cm<sup>2</sup>/4min., 0,75 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min., 0,75 kgf.cm<sup>2</sup>/11min. e 1,10 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min. Segundo Lima (2016), os resultados encontrados mostram que o processo de parboilização pode reduzir o teor de compostos fenólicos uma vez que temos contato direto dos grãos com a água de imersão causando lixiviação de compostos.

### 5.7 Digestibilidade do amido

Para a digestão gastro-intestinal *in vitro* foram utilizados tratamentos extremos, não parboilizado, pressão mais baixa, intermediária e mais alta por 7,5 minutos. O processo de parboilização promoveu alterações na digestibilidade do amido (Figura 16).

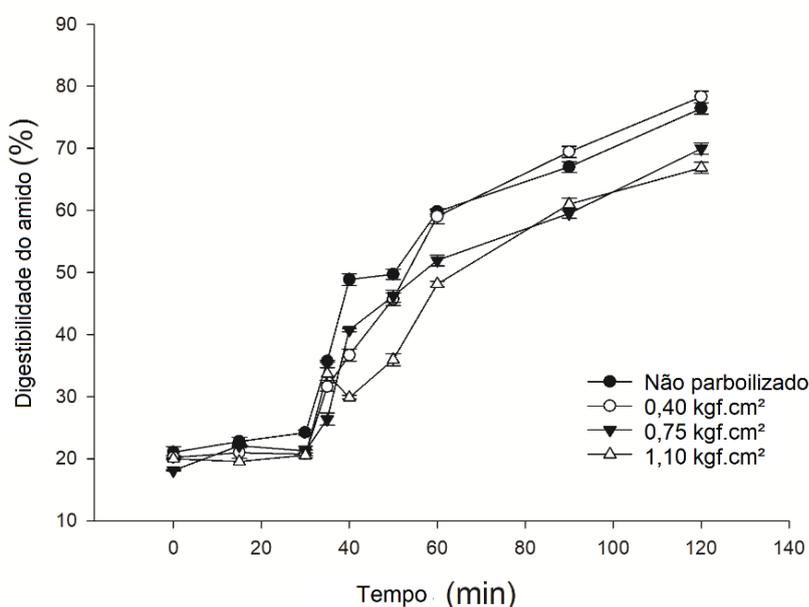


Figura 16 - Digestibilidade do amido de grãos do gênero *Zizania* sp sob diferentes condições de gelatinização

A  $\alpha$ -amilase, uma das principais enzimas envolvida no processo de digestibilidade do amido atua preferencialmente em faixa de pH 8,0, portanto na

fase gástrica há pouca hidrólise do amido e também pouca liberação de glicose. Entretanto, a hidrólise do amido aumentou durante o processo de digestão intestinal. Na fase gástrica, devido à ausência de enzimas amilolíticas, não foram observadas diferenças observada entre os tratamentos. No entanto, a hidrólise do amido aumentou durante a digestão intestinal processo, onde na maior pressão (1,10 kgf.cm<sup>2</sup> ) foi obtida a menor digestibilidade (66,85%) quando comparado ao arroz não parboilizado (76,44%) e parboilizado a 0,40 kgf.cm<sup>2</sup> (78,29%). Durante o processo de parboilização, ocorre a gelatinização e retrogradação do amido, resultando em um endosperma compacto (Zavareze, et al. 2010), aumentando a complexação do amido na matriz proteica, aumentando a resistência teor de amido e, conseqüentemente, diminuição da digestibilidade. Esses resultados estão de acordo com Kumar et ai. (2022), que analisaram os efeitos da parboilização na digestibilidade do amido em 20 genótipos. Esses autores observaram uma redução na digestibilidade após a parboilização em todos os genótipos, onde essa redução variou de 6,91% a 18,34%.

### 5.8 Propriedades térmicas (DSC)

As propriedades térmicas do amido de grãos do gênero *Zizania* sp parboilizados e não parboilizado estão apresentadas na Tabela 9. Para análise em questão foram utilizadas três condições estratégicas de parboilização (0,4 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5, 7,5kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min., 1,10 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min) e um ponto controle que não foi submetido ao processo de parboilização.

Tabela 9 - Propriedades térmicas de amido de grãos do gênero *Zizania* sp parboilizados e não parboilizado.

Tratamentos	Tp <sub>0</sub> (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	ΔT	ΔH*
0,0 kgf.cm <sup>2</sup> /0min (controle)	157.40	159.7	166.7	130.30	9.3	50.6
0,4 kgf.cm <sup>2</sup> /7,5min	158.50	160.5	169.3	135.77	10.8	52.7
0,75 kgf.cm <sup>2</sup> /7,5min	161.10	164.0	168.9	134.25	7.8	52.2

1,10 kgf.cm <sup>2</sup> /7,5min	151.41	173.70	193.91	147.49	42.5	57.3
----------------------------------	--------	--------	--------	--------	------	------

$T_{p0}$  temperatura inicial,  $T_p$  temperatura de pico,  $T_c$  temperatura de conclusão,  $\Delta H$  entalpia,  $\Delta T$  variação de temperatura,  $\Delta H^*$  grau de cristalização.

Todas as amostras apresentaram dois eventos sendo o primeiro endotérmico e o segundo exotérmico. No primeiro evento a faixa de  $T_{p1}$   $\sim$ 160 - 173°C com uma transição de primeira ordem referente ao calor latente de fusão, absorvendo uma energia na faixa de  $\Delta H \sim$ 130-147 J/g, referente à energia necessária para elevar o estado de agitação molecular levando os compostos presentes do estado sólido para o estado líquido.

Alterações térmicas podem ser atribuídas a proporção do conteúdo de amilose e amilopectina presente nos grãos, visto que os grãos de arroz selvagem apresentaram teores baixos ou muito baixos de amilose aparente (Tabela 6) esses possuem mais moléculas amilopectina, essa mais complexa e que exige maior temperatura para que ocorra a gelatinização do amido.

A faixa de temperatura de gelatinização ( $\Delta T$ ) foi significativamente maior para maior pressão (1,10 kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min) indicando uma menor homogeneidade dos cristais, porém, obteve maior grau de cristalinidade ( $\Delta H^*$ ), indicando maior cristalinidade do amido. A menor faixa de temperatura de gelatinização ( $\Delta T$ ) foi observada para pressão intermediária (7,5kgf.cm<sup>2</sup>/7,5min), indicando uma maior homogeneidade dos cristais. Segundo Villanova (2020), através dos resultados pode-se observar que a entalpia de gelatinização ( $\Delta H$ ), o qual indica a quantidade de energia necessária para fundir a região cristalina tende a aumentar com o aumento da pressão, em virtude da maior resistência térmica apresentada pelas moléculas de amilopectina.

### 5.9 Predição do ponto ótimo

Os resultados preditos referente ao teor de antocianinas totais e compostos fenólicos totais complexados estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10: Predição do ponto ótimo referente ao teor de antocianinas totais e compostos fenólicos totais complexados

Variáveis e respostas	Modelo	Falta de ajuste		Critérios de desejabilidade p/ variáveis e concentrações				Condição ótima prevista		Desejabilidade
		F cal.	F tab.	Meta	Importância	Limite mín.	Limite máx.	Cod.	Decod.	
Pressão				Na faixa	3	-1,41	1,41	-0,06	0,54	
Tempo				Na faixa	3	-1,41	1,41	0,33	4,78	
Compostos fenólicos totais complexados	Quadratic	7,92	3,71	Na faixa	3	115,42	220,81		182,69	0,933
Antocianinas	Quadratic	28,78	3,71	Maximizar	5	13,15	28,92		27,85	

Conforme resultados, à análise multivariada possibilitou otimizar os processos de parboilização para teor de antocianinas totais e compostos fenólicos totais complexados, sendo que o ponto ótimo para essas análises foi -0,06/0,33 kgf.cm<sup>2</sup>/min (codificados) e 0,54/4,78 kgf.cm<sup>2</sup>/min (decodificados).

## 6. Conclusões

O aumento da pressão na etapa de gelatinização aumenta o teor de antocianinas totais e a combinação de pressão e tempo aumentaram o teor de compostos fenólicos totais complexados dos grãos de arroz selvagem cozidos.

Com o aumento da pressão de gelatinização ocorreu o aumento do teor de antocianinas totais até 0,9 kgf.cm<sup>2</sup> e posterior declínio em razão das antocianinas serem sensível a condições extremas de temperatura. Sendo o ponto ótimo para essa variável dependente a condição de 0,9/11 kgf.cm<sup>2</sup>/min.

A pressão e o tempo de gelatinização estudados não alteraram as propriedades físico-químicas dos grãos.

A parboilização de grãos de arroz selvagem aumenta a temperatura inicial, temperatura de pico, temperatura de conclusão, entalpia e grau de cristalização e diminui a digestibilidade dos grãos. A redução da digestibilidade esta diretamente relacionada com o processo de gelatinização e retrogradação do amido, ocasionando a compactação do endosperma, aumentando a complexação do amido na matriz proteica e, conseqüentemente, diminuição da digestibilidade.

A predição mostra que a condição ideal para as variáveis dependentes significativas é 0,54/4,78 kgf.cm<sup>2</sup>/min.

Tendo em vista a aplicação industrial do processo estudado tempos menores de gelatinização podem ser empregados enquanto a pressão poder ser variada de acordo com o objetivo.

## 7. Referências

ABDEL-AAL, E. S. M.; HUCL, P. Composition and stability of anthocyanins in bluegrained wheat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2174-2180, 2003.

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

ANGELO, P. M.; JORGE, N. **Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão**. Revista do Instituto Adolfo Lutz, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

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

ARCHIBOLD OW. **Wild rice**. In: Cabellero B Trugo L Finglas P, eds. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. London: Academic Press; 2003:6183-6189.

BALBINOTI, Thaisa Carvalho Volpe et al. **Parboiled rice and parboiling process**. Food Engineering Reviews, v. 10, n. 3, p. 165-185, 2018.

BATISTA, Ellen Cristina da Silva; COSTA, André Gustavo Vasconcelos; PINHEIRO-SANT'ANA, Helena Maria. **Adição da vitamina E aos alimentos: implicações para os alimentos e para a saúde humana**. Revista de Nutrição, v. 20, n. 5, p. 525-535, 2007.

BERNAUD, Fernanda Sarmiento Rolla; RODRIGUES, Ticiano C. Fibra alimentar: ingestão adequada e efeitos sobre a saúde do metabolismo. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 57, p. 397-405, 2013.

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

BROINIZI et. al.; **Avaliação da Atividade Antioxidante dos Compostos Fenólicos Naturalmente Presentes em Subprodutos do Pseudofruto de Caju (*Anacardium occidentale* L.).** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27(4): 902-908, out.-dez. 2007

BRUNI, G. P. **Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli(óxido de etileno).** 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

CAPRILES, V. D. et al. **Effects of processing methods on amaranth starch digestibility and predicted glycemic index.** Journal of food science, v. 73, n. 7, p. H160-H164, 2008.

CHEN, L. OPARA, U. L. **Approaches to analysis and modeling texture in fresh and processed foods – A review.** Journal of Food Engineering, v. 113, p. 497-507, 2013.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência Rural, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DITTGEN, Caroline Lambrecht. **Interação entre genótipos de arroz preto e locais de cultivo no perfil de compostos fenólicos e sobre atributos físico-químicos.** 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

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

ENGLYST, Hans N.; KINGMAN, S. M<sup>†</sup> ; CUMMINGS, J. H. **Classification and measurement of nutritionally important starch fractions.** European journal of clinical nutrition, v. 46, p. S33-50, 1992.

FERREIRA, C.; OLIVEIRA, M.; ZIEGLER, V. **Tecnologia industrial de grãos e derivados.** Ed. CRV, 1<sup>o</sup>ed, p. 326, 2020.

FIGUEIRERO, E. L. **Uso de aminoácidos como agentes limitantes da reação de Maillard no processo de parboilização de arroz e seus efeitos sobre a qualidade de três genótipos.** 2021. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

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

HIZUKURI, S.; KANEKO, T.; TAKEDA, Y. **Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules.** Biochimica et Biophysica Acta (BBA), v. 760, p. 188-191, 1983.

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

JENKS AE. **The Wild Rice Gatherers of the Upper Lakes – A Study in American Primitive Economics [thesis].** Washington, DC: Bureau of American Ethnology, Smithsonian Institution; 1989:1019-1110.

JIANG, Ming-xia et al. **Analysis of active components and proteomics of chinese wild rice (*Zizania latifolia* (Griseb) Turcz) and Indica rice (Nagina22).** *Journal of medicinal food*, v. 19, n. 8, p. 798-804, 2016.

KLENSPORF-PAWLIK, Dorota; ALADEDUNYE, Felix. Wild Rice: **Nutritional and Health-Promoting Attributes.** In: **Gluten-free ancient grains.** Woodhead Publishing, 2017. p. 271-296.

KULP, Karel (Ed.). **Handbook of Cereal Science and Technology, revised and expanded.** Crc Press, 2000.

KUMAR, A., Lal, M.K., Nayak, S., Sahoo, U., Behera, A., Bagchi, T.B., Chidambaranathan, P., Swain, P., Sharma, S., 2021. **Effect of parboiling on starch digestibility and mineral bioavailability in rice (*Oryza sativa* L.).** *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie.* 156, 113026.

KUMAR, S. Bharath; PRABHASANKAR, P. **Low glycemic index ingredients and modified starches in wheat based food processing: A review.** *Trends in Food Science & Technology*, v. 35, n. 1, p. 32-41, 2014.

LIMA, Ângela Galvan de. **Arroz pigmentado: caracterização nutricional, atividade antioxidante e aceitabilidade de preparações.** 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

LINDEMANN, Igor da Silva. **Qualidade de feijão caupi em função de herbicidas dessecantes utilizados na pré-colheita e das condições de armazenamento.** 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

LIU, Q. **Starch Modifications and Applications.** In: CUI, S. W (Ed.). *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*, CRC Press, 2005. cap. 8, p. 357-406.

LIU, R. H. **Whole grain phytochemicals and health**. Journal of Cereal Science, v. 46, n. 3, p. 207-219, 2007.

LORENZ, Klaus; LUND, Daryl. **Wild rice: the Indian's staple and the white man's delicacy**. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, v. 15, n. 3, p. 281-319, 1981. <https://doi.org/10.1080/10408398109527318>

MÄKELÄ, P., Archibold, W. O., & Peltonen-Sainio, P. (1998). **Wild rice-a potential new crop for Finland**.

MANACH, Claudine et al. **Polyphenols: food sources and bioavailability**. The American journal of clinical nutrition, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MASSARETTO, Isabel Louro. **Características químicas e nutricionais de arroz-preto, vermelho e selvagem e comparação por análise estatística multivariada**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

MIN, B.; MCCLUNG, A. M.; CHEN, M. H. **Phytochemicals and antioxidant capacities in rice brans of different color**. Journal of Food Science, v. 76, p. C117-C126, 2011.

MINOLTA. **Precise color communication: color control from feeling to instrumentation**. MINOLTA Co. Ltd., 1994.

NASCIMENTO, Lucas Ávila do. **Fatores abióticos no processo de germinação induzida e efeitos sobre propriedades tecnológicas, nutricionais e sensoriais de arroz**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises**

**de alimentos.** 4<sup>a</sup> ed. (1<sup>a</sup> Edição digital), 2008. Disponível em: <[http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016\\_3\\_19/analisedealimentosiaI\\_2008.pdf](http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosiaI_2008.pdf)> Acesso em: 24 de fevereiro de 2022.

OLIVEIRA, M.; FERREIRA, C. D.; LANG, G. H; ROMBALDI, C. V. Brown, **White and Parboiled Rice.** In: Oliveira, A.C.; Pegoraro, C.; Viana, V. E. (Org.). *The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity.* 1ed.: Springer International Publishing, 2020, v. 1, p. 25-45.

OLIVEIRA, M. de. **Arroz: Um alimento de verdade: fonte de nutrientes, aliado da saúde.** Porto Alegre, 2021. p 24.

PARAGINSKI, Ricardo Tadeu et al. **Propriedades tecnológicas e de cocção em grãos de arroz condicionados em diferentes temperaturas antes da parboilização.** *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 17, n. 2, p. 146-153, 2014.

PONTES, B. R. B. **Preparação e caracterização de termoplásticos a partir de amido de arroz.** 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PRZYBYLSKI, R., Klensporf- Pawlik, D., Anwar, F., & Rudzinska, M. (2009). **Lipid components of North American wild rice (*Zizania palustris*).** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(6), 553-559.

QIU, Yang; LIU, Qin; BETA, Trust. **Antioxidant activity of commercial wild rice and identification of flavonoid compounds in active fractions.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 16, p. 7543-7551, 2009.

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

ROCKEMBACH, C. T.; FERREIRA, C.D.; RAMOS, A. H.; LUZ, S. R; VANIER, N. L.; Oliveira, M. **Microwave Parboiling: Reduction in Process Time, Browning of Rice and Residual Phosphorus Content in the Waste Water.** Journal of Food Science, v. 84, p. 2222-2227, 2019.

SHEN, Yun et al. **Total phenolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size and weight.** Journal of Cereal Science, v. 49, n. 1, p. 106-111, 2009.

SUMCZYNSKI, D.; KOTÁSKOVÁ, E.; DRUŽBÍKOVÁ, H.; IČEK, J. **Determination of contents and antioxidant activity of free and bound phenolics compounds and in vitro digestibility of commercial black and red rice (*Oryza sativa* L.) varieties.** Food Chemistry, v. 211, p. 339-346, 2016.

SUMCZYNSKI, Daniela et al. **Rice flakes produced from commercial wild rice: Chemical compositions, vitamin B compounds, mineral and trace element contents and their dietary intake evaluation.** Food chemistry, v. 264, p. 386-392, 2018.

SURENDIRAN, Gangadaran et al. **Nutritional constituents and health benefits of wild rice (*Zizania* spp.).** Nutrition reviews, v. 72, n. 4, p. 227-236, 2014.

TECHAWIPHARAT, J.; SUPHANTHARIKA, M.; BEMILLER, J.N. **Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches.** Carbohydrate Polymers, v. 73, n. 3, p. 417-426, 2008.

TERRELL, Edward E. et al. **Taxonomy of north American species of *Zizania* (*Poaceae*).** SIDA, Contributions to Botany, p. 533-549, 1997.

The International Plant Names Index (IPNI). Available at: <https://www.ipni.org/>  
Acesso em: 16 de dezembro de 2021.

VANIER, N. L. **Qualidade de arroz e mercados emergentes.** LabGrãos Magazine: v.1, n.1, 2017.

VILLANOVA, F. A. **Efeitos dos genótipos e das pressões de autoclavagem sobre parâmetros de qualidade de arroz parboilizado de cultivares da América do Sul.** 2020. 80 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

WANG, Tao; HE, Fuli; CHEN, Guibing. **Improving bioaccessibility and bioavailability of phenolic compounds in cereal grains through processing technologies: A concise review.** Journal of Functional Foods, v. 7, p. 101-111, 2014.

WRIGLEY, Colin W. et al. (Ed.). **Encyclopedia of food grains.** Academic Press, 2015.

XIAO, Jianbo. **Phytochemicals in food and nutrition. Critical reviews in food science and nutrition,** v. 56, n. sup1, p. S1-S3, 2016.

YU, Xiuting et al. Wild rice (*Zizania spp.*): **A review of its nutritional constituents, phytochemicals, antioxidant activities, and health-promoting effects.** Food Chemistry, v. 331, p. 127293, 2020.

ZAEFARIAN, F.; ABDOLLAHI, M. R.; RAVINDRAN, V. **Starch digestion in broiler chickens fed cereal diets.** Animal Feed Science and Technology, v. 209, p. 16-29, 2015.

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

ZAVAREZE, E. da R., Storck, C.R., de Castro, L.A.S., Schirmer, M.A., Dias, A.R.G., 2010. **Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content.** Food Chemistry. 121(2), 358-365.

ZAVAREZE, E. R. **Extração e tratamentos hidrotérmicos de amido de arroz**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2009.

ZHAI, C. K., LU, C. M., ZHANG, X. Q., SUN, G. J., & LORENZ, K. J. (2001). **Comparative study on nutritional value of Chinese and North American wild rice**. Journal of food composition and analysis, 14(4), 371-382.

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.

ZHU, F. **Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch**. Trends in Food Science & Technology, v. 78, p. 234-242, 2018.

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; HOFFMANN, J. F.; CHAVES, F. C.; VANIER, N. L.; DE OLIVEIRA, M.; 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, p. 427-434, 2017.

ZIELINSKI, H.; KOZLOWSKA, H.; LEWCZUK, B. **Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing**. Innovative Food Science & Emerging Technologies, v. 2, n. 3, p. 159-169, 2001.

ZOBEL, H.F. **Starch crystal transformations and their industrial importance**, Starch/Stärke, v. 40, n. 1, p. 1-7, 1988.

## Apêndice

### Proteína bruta

#### ANOVA

ANOVA; Var.:Proteina bruta; R-sqr=,13591; Adj:0, (Spreadsheet2) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=1,646856 DV: Proteina bruta					
Factor	SS	df	MS	F	p
<b>(1)Pressão (L)</b>	<b>0,010794</b>	1	0,010794	0,006554	0,938616
Pressão (Q)	0,387307	1	0,387307	0,235179	0,648209
(2)Tempo (L)	0,142657	1	0,142657	0,086624	0,780341
Tempo (Q)	0,513679	1	0,513679	0,311915	0,600593
1L by 2L	0,437582	1	0,437582	0,265708	0,628199
Error	8,234282	5	1,646856		
Total SS	9,529423	10			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será menor que o F tabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

### Lipídios

#### ANOVA

ANOVA; Var.:Lipideos; R-sqr=,76947; Adj:,53894 (Spreadsheet2) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=,012166 DV: Lipideos					
Factor	SS	df	MS	F	p
<b>(1)Pressão (L)</b>	<b>0,045297</b>	1	0,045297	3,723265	0,111551
Pressão (Q)	0,051954	1	0,051954	4,270438	0,093655
(2)Tempo (L)	0,033148	1	0,033148	2,724662	0,159721
Tempo (Q)	<b>0,083865</b>	1	<b>0,083865</b>	<b>6,893404</b>	<b>0,046785</b>
1L by 2L	0,017689	1	0,017689	1,453975	0,281834
Error	0,060830	5	0,012166		
Total SS	0,263867	10			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será maior que o F tabelado assim, sendo possível gerar superfície de resposta.

## Cinzas

### ANOVA

ANOVA; Var.:Cinzas; R-sqr=,73256; Adj:,46513 (Spreadsheet2) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=,0005937 DV: Cinzas					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,000002	1	0,000002	0,003039	0,958174
Pressão (Q)	0,003648	1	0,003648	6,144094	0,055928
(2)Tempo (L)	0,000173	1	0,000173	0,291148	0,612638
Tempo (Q)	0,004446	1	0,004446	7,488165	0,040965
1L by 2L	0,001644	1	0,001644	2,769601	0,156954
Error	0,002968	5	0,000594		
Total SS	0,011100	10			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será maior que o F tabelado assim, sendo possível gerar superfície de resposta.

## Amilose

### ANOVA

ANOVA; Var.:Amilose; R-sqr=,12612; Adj:0, (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=2,674237 DV: Amilose					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,96937	1	0,969371	0,362485	0,557485
Pressão (Q)	3,38234	1	3,382341	1,264787	0,281084
(2)Tempo (L)	0,39107	1	0,391074	0,146237	0,708336
Tempo (Q)	0,35604	1	0,356038	0,133136	0,721069
1L by 2L	0,11284	1	0,112840	0,042195	0,840430
Error	34,76508	13	2,674237		
Total SS	39,78257	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será MENOR que o F tabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

## Adesividade

### ANOVA

ANOVA; Var.:Adesividade; R-sqr=,31083; Adj:,04577 (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,1562524 DV: Adesividade					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,031303	1	0,031303	0,200337	0,661817
Pressão (Q)	0,028529	1	0,028529	0,182583	0,676155
(2)Tempo (L)	0,018116	1	0,018116	0,115939	0,738921
Tempo (Q)	0,485282	1	0,485282	3,105759	0,101496
1L by 2L	0,006613	1	0,006613	0,042319	0,840199
Error	2,031282	13	0,156252		
Total SS	2,947441	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o  $F_{\text{calculado}}$  será MENOR que o  $F_{\text{tabelado}}$  assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

## Elasticidade

### ANOVA

ANOVA; Var.:Elasticidade; R-sqr=,1503; Adj:0, (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,0024145 DV: Elasticidade					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,001866	1	0,001866	0,772821	0,395305
Pressão (Q)	0,001242	1	0,001242	0,514445	0,485910
(2)Tempo (L)	0,000735	1	0,000735	0,304530	0,590417
Tempo (Q)	0,000135	1	0,000135	0,056111	0,816444
1L by 2L	0,001653	1	0,001653	0,684679	0,422910
Error	0,031388	13	0,002414		
Total SS	0,036940	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o  $F_{\text{calculado}}$  será MENOR que o  $F_{\text{tabelado}}$  assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

## Mastigabilidade

## ANOVA

ANOVA; Var.:Mastigabilidade; R-sqr=,5938; Adj:,1876 (Spreadsheet10) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=640743,7 DV: Mastigabilidade					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	3006765	1	3006765	4,692618	0,082533
Pressão (Q)	502435	1	502435	0,784144	0,416426
(2)Tempo (L)	455409	1	455409	0,710751	0,437654
Tempo (Q)	5237	1	5237	0,008174	0,931473
1L by 2L	700458	1	700458	1,093195	0,343654
Error	3203719	5	640744		
Total SS	7887006	10			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o Fcalculado será MENOR que o Ftabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

## Coesão

### ANOVA

ANOVA; Var.:Coesão; R-sqr=,42957; Adj:,21017 (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,0006441 DV: Coesão					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,002668	1	0,002668	4,141549	0,062761
Pressão (Q)	0,001981	1	0,001981	3,075756	0,102996
(2)Tempo (L)	0,000656	1	0,000656	1,018133	0,331375
Tempo (Q)	0,000001	1	0,000001	0,001157	0,973382
1L by 2L	0,000348	1	0,000348	0,541027	0,475070
Error	0,008373	13	0,000644		
Total SS	0,014679	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o Fcalculado será MENOR que o Ftabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

## Gomosidade

### ANOVA

ANOVA; Var.:Gomosidade; R-sqr=,57868; Adj:,15735 (Spreadsheet10) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=1169832, DV: Gomosidade					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	3110495	1	3110495	2,658925	0,163899
Pressão (Q)	3587430	1	3587430	3,066620	0,140309
(2)Tempo (L)	694125	1	694125	0,593355	0,475926
Tempo (Q)	21175	1	21175	0,018101	0,898223
1L by 2L	473014	1	473014	0,404343	0,552817
Error	5849160	5	1169832		
Total SS	13882815	10			

### Dureza

#### ANOVA

ANOVA; Var.:Dureza; R-sqr=,64708; Adj:,29416 (Spreadsheet10) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=923451, DV: Dureza					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	4877956	1	4877956	5,282311	0,069918
Pressão (Q)	2121565	1	2121565	2,297431	0,190025
(2)Tempo (L)	582850	1	582850	0,631165	0,462952
Tempo (Q)	16170	1	16170	0,017511	0,899885
1L by 2L	564046	1	564046	0,610802	0,469856
Error	4617255	5	923451		
Total SS	13083057	10			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será MENOR que o F tabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

### Tempo de cocção

#### ANOVA

ANOVA; Var.:Tempo de cocção; R-sqr=,30429; Adj:,03671 (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=7232,983 DV: Tempo de cocção					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	20742,3	1	20742,31	2,867740	0,114182
Pressão (Q)	4765,3	1	4765,25	0,658823	0,431587
(2)Tempo (L)	10070,7	1	10070,73	1,392334	0,259153
Tempo (Q)	916,4	1	916,44	0,126703	0,727586
1L by 2L	5512,5	1	5512,50	0,762134	0,398500
Error	94028,8	13	7232,98		
Total SS	135154,7	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será MENOR que o F tabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

#### Cor L\*

##### ANOVA

ANOVA; Var.:Cor L; R-sqr=,19981; Adj:0, (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,4644683 DV: Cor L					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	1,010909	1	1,010909	2,176487	0,163939
Pressão (Q)	0,390529	1	0,390529	0,840809	0,375863
(2)Tempo (L)	0,015481	1	0,015481	0,033331	0,857953
Tempo (Q)	0,097385	1	0,097385	0,209669	0,654586
1L by 2L	0,090738	1	0,090738	0,195359	0,665757
Error	6,038088	13	0,464468		
Total SS	7,545834	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o F calculado será MENOR que o F tabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

#### Cor a\*

##### ANOVA

ANOVA; Var.:Cor a; R-sqr=,44508; Adj:,23165 (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,041515 DV: Cor a					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,213366	1	0,213366	5,139426	0,041094
Pressão (Q)	0,031199	1	0,031199	0,751508	0,401717
(2)Tempo (L)	0,004124	1	0,004124	0,099347	0,757617
Tempo (Q)	0,147488	1	0,147488	3,552593	0,082003
1L by 2L	0,067345	1	0,067345	1,622153	0,225093
Error	0,539701	13	0,041515		
Total SS	0,972573	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o Fcalculado será MENOR que o Ftabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.

### Cor b\*

#### ANOVA

ANOVA; Var.:Cor b; R-sqr=,35928; Adj:,11284 (Betina) 2 factors, 1 Blocks, 19 Runs; MS Residual=,0672678 DV: Cor b					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão (L)	0,035511	1	0,035511	0,527910	0,480366
Pressão (Q)	0,038588	1	0,038588	0,573649	0,462321
(2)Tempo (L)	0,036695	1	0,036695	0,545511	0,473282
Tempo (Q)	0,077138	1	0,077138	1,146728	0,303714
1L by 2L	0,185441	1	0,185441	2,756749	0,120759
Error	0,874482	13	0,067268		
Total SS	1,364835	18			

Todos os fatores apresentaram  $p > 0,05$ .

Neste caso o Fcalculado será MENOR que o Ftabelado assim, não sendo possível gerar superfície de resposta nem curva de contorno.